

Beschreibung organischer Lösungsmittelgemische und der Solvatation von Ionen mit Hilfe der Monte Carlo Simulation

1,4-Dioxan - Wasser Mischungen

Dissertation
zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

der
Naturwissenschaftlichen Fakultät IV
Chemie und Pharmazie
der Universität Regensburg

von
Gudrun Ahn-Ercan

Regensburg 2004

Promotionsgesuch eingereicht am: 04. März 2004

Tag des Kolloquiums: 26. März 2004

Die Arbeit wurde angeleitet von: Prof. Dr. Hartmut Krienke

Prüfungsausschuss:
Prof. Dr. Armin Buschauer
Prof. Dr. Hartmut Krienke
Prof. Dr. Werner Kunz
Prof. Dr. Arno Pfitzner

in memoriam

Vorwort

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 2000 bis Februar 2004 am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Regensburg unter Anleitung von Prof. Dr. Hartmut Krienke erstellt.

Herrn Prof. Dr. Hartmut Krienke danke ich für das interessante Thema dieser Arbeit, für die vielen lehrreichen Gespräche und anregenden Diskussionen und für seine hilfreiche und stete Betreuung.

Dankeschön sage ich allen Leuten unseres Arbeitskreises für die interessanten wissenschaftlichen Gespräche: Herrn Prof. Dr. Hartmut Krienke, Herrn Prof. Dr. Georg Schmeer, Andrea Straßer, Dr. Hans-Joachim Wittmann, Thomas Starke, Andreas Kopf.

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Josef Barthel und Herrn Prof. Dr. Werner Kunz danke ich für manche lehrreichen Gespräche und interessanten Ideen. Allen Kolleginnen und Kollegen des gesamten Lehrstuhls danke ich für das angenehme Arbeitsklima.

Ausserdem bedanke ich mich bei den Leuten des Rechenzentrums der Universität Regensburg und des Leibnitzrechenzentrums in München für die Benutzung ihrer schnellen Rechenanlagen.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	v
Einleitung	1
1 Grundlagen	3
1.1 Flüssigkeiten	3
1.2 Methoden zur Bestimmung der Inneren Energie von Flüssigkeiten	4
1.2.1 Monte Carlo Simulation	4
1.2.2 Molekulardynamik Simulation	9
1.2.3 Integralgleichungsmethoden	9
1.3 Bildung von Potentialmodellen	11
1.3.1 Die Polarisationsenergie	14
1.4 Berechnung von Flüssigkeitseigenschaften	15
1.4.1 Strukturelle Eigenschaften	16
1.4.2 Thermodynamische Eigenschaften	17
1.4.3 Dielektrische Eigenschaften	18
2 Potentialmodelle für 1,4-Dioxan und für Wasser	23
2.1 Potentialmodell für 1,4-Dioxan	24
2.2 Potentialmodelle für Wasser	28
3 Monte Carlo Simulation von 1,4-Dioxan	31
3.1 NVT Boxherstellung für Monte Carlo Simulation	31
3.2 Paarverteilungsfunktionen von sesselförmigem und wannenförmigem 1,4-Dioxan	31
3.3 Vergleich der Site-Site Paarverteilungsfunktionen von 1,4-Dioxan mit Tetrahydrofuran und Cyclohexan	38
3.3.1 Potentialmodelle von Tetrahydrofuran und Cyclohexan	38
3.3.2 Vergleich von 1,4-Dioxan mit Tetrahydrofuran	41
3.3.3 Vergleich von 1,4-Dioxan mit Cyclohexan	42
4 Monte Carlo Simulation von 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen	43
4.1 Die DK in 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen	43

4.2	Site-Site Paarverteilungsfunktionen von 1,4-Dioxan in 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen	45
4.3	Site-Site Paarverteilungsfunktionen von Wasser in 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen	48
4.4	Vergleich mit MC Simulationen von Tetrahydrofuran - Wasser Mischungen	55
4.5	Vergleich mit MC Simulationen von Cyclohexan - Wasser Mischungen . . .	59
4.6	Wasserstoff-Brückenbindungen und CH_2-O -Koordinationen in den Mischungen	64
5	1,4-Dioxan - Wasser Mischungen mit Integralgleichungsmethoden	69
5.1	Anwendung der Ornstein-Zernike Integralgleichung	69
5.2	Anwendung der Site-Site Ornstein-Zernike Integralgleichung	71
5.2.1	Einfaches Modell	71
5.2.2	Ausdifferenziertes Modell	71
6	Natriumchloridlösungen und andere Alkalimetallhalogenidlösungen in 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen	79
6.1	Potentialmodell für Alkalimetallionen und Halogenidionen	79
6.2	Ionenassoziation mit MC Simulation und zum Vergleich mit der OZ Inte- gralgleichungsmethode	80
6.2.1	Ionenassoziation von Natriumkationen und Chloridanionen	82
6.3	Ionensolvatation mit MC Simulation - selektive und bevorzugte Solvatation	88
6.3.1	NaCl - Lösungen	88
6.3.2	Verschiedene Alkalimetallhalogenid - Lösungen	91
7	Mikroheterogenität und Phasentrennung in Natriumchlorid - 1,4-Dioxan - Wasser Lösungen	93
7.1	Vier NaCl - 1,4-Dioxan - Wasser Systeme	94
7.2	Paarverteilungsfunktionen, Orientierungskorrelationen und Verteilungen von Paarwechselwirkungsenergien aus MC Simulationen der vier Systeme .	94
7.3	Innere Exzessenergien und Solvatationsenergien aus MC Simulationen der vier Systeme	97
7.4	Systemschnappschüsse aus MC Simulationen	100
8	Natriumhalogenidlösungen in einer 1,4-Dioxan - Wasser - Mischung mit verschiedenen Potentialmodellen	101
8.1	Ionensolvatation in der 1,4-Dioxan - Wasser - Mischung	104
8.2	Vergleich mit Ionensolvatation in der Tetrahydrofuran - Wasser - Mischung	109
8.3	Ionenassoziation mit den verschiedenen Potentialmodellen	111
8.4	Die unterschiedlichen Potentialmodelle am Beispiel der MC Simulation von Tetrachlorkohlenstoff	113

9 Alkalimetallhalogenidlösungen in verschiedenen Wasserumgebungen	119
9.1 Vergleich der verschiedenen Wassermodele	119
9.2 Solvation der Kationen	120
9.3 Solvation der Anionen	120
10 Erdalkalimetallkationen und molekulare Anionen in 1,4-Dioxan - Wasser	
- Mischungen	125
10.1 Paarpotentialmodell für Erdalkalimetallionen	125
10.2 Solvation der Erdalkalimetallkationen in Wasser und in einer 1,4-Dioxan	
- Wasser - Mischung	127
10.3 Paarpotentialmodelle für das Sulfation und das Perchloration aus der Literatur	130
10.4 Solvation der Sulfationen und Perchlorationen in Wasser und in einer 1,4-	
Dioxan - Wasser - Mischung	130
Zusammenfassung	135
A Anhang	137
A.1 Naturkonstanten	137
A.2 Einheiten	137
A.3 Wichtige Symbole	138

Abbildungsverzeichnis

2.1	Mit GAUSSIAN98 (RHF/6-31+G(d,p)) ermittelte Gleichgewichtskonfigurationen von zwei 1,4-Dioxan Molekülen bzw. von einem 1,4-Dioxan Molekül und drei Wasser Molekülen.	24
2.2	Räumliche Darstellungen verschiedener Modelle von 1,4-Dioxan Molekülen.	26
2.3	Räumliche Darstellungen verschiedener Modellvorstellungen von Wassermolekülen.	30
3.1	Site-Site Paarverteilungsfunktionen von 6-Site 1,4-Dioxan.	33
3.2	Vergleich der O-O-Paarverteilungsfunktionen verschiedener Potentialmodelle von 6-Site 1,4-Dioxan.	34
3.3	Maxima der Molekularen Paarverteilungsfunktionen von <i>DXC</i> , <i>DXT</i> und <i>DXC65DXT35</i>	35
3.4	Center-Center Paarverteilungsfunktionen von <i>DXC</i> , <i>DXC14</i> , <i>DXC14mLH</i> und <i>DXC14mLHlj</i>	37
3.5	Räumliche Darstellungen verschiedener Modelle von Tetrahydrofuran Molekülen und Cyclohexan Molekülen.	39
3.6	Vergleich einander entsprechender Site-Site- bzw. Center-Center Paarverteilungsfunktionen von Tetrahydrofuran und 1,4-Dioxan.	41
3.7	Vergleich einander entsprechender Site-Site- bzw. Center-Center Paarverteilungsfunktionen von Cyclohexan und 1,4-Dioxan.	42
4.1	O-O-, O-C- und C-C-Paarverteilungsfunktionen von reinem 1,4-Dioxan und von 1,4-Dioxan in der Mischung mit Wasser.	46
4.2	Center-Center Paarverteilungsfunktion $g_{zzD}(r)$ in reinem 1,4-Dioxan und laufende 1,4-Dioxan - 1,4-Dioxan Koordinationszahlen $n_D(r)$ in verschiedenen 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen bei 298.15 K.	47
4.3	O-O-, O-H- und H-H-Paarverteilungsfunktionen von reinem Wasser und von Wasser in der Mischung mit 1,4-Dioxan.	48
4.4	Center-Center Paarverteilungsfunktion $g_{zzW}(r)$ in reinem Wasser und laufende Wasser - Wasser Koordinationszahlen $n_W(r)$ in verschiedenen 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen bei 298.15 K.	49

4.5	Vergleich der Center-Center Paarverteilungsfunktionen von Wasser in verschiedenen 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen mit entsprechenden abstandsabhängigen mittleren Orientierungskorrelationsfunktionen.	51
4.6	Schnappschuss der MC Simulation einer 1,4-Dioxan - Wasser Mischung bei $x_W = 0.7$	51
4.7	Relative mittlere Koordinationszahlen von 1,4-Dioxan Molekülen in der ersten Koordinationsschale von 1,4-Dioxan Molekülen und entsprechende Größen für die Wasser Moleküle, jeweils in Abhängigkeit von den Molenbrüchen x_D bzw. x_W	52
4.8	H-H-Paarverteilungsfunktionen von Wasser in der 1,4-Dioxan - Wasser Mischung mit $x_D = 0.17$ und von reinem Wasser aus MC Simulationen und zum Vergleich aus Neutronenstreuexperimenten.	52
4.9	Erstes und zweites Maximum der molekularen Paarverteilungsfunktion in reinem Wasser.	54
4.10	Maximum der molekularen Paarverteilungsfunktion von Wasser in der 1,4-Dioxan - Wasser Mischung mit $x_D = 0.1$	54
4.11	O-O-, O-C- und C-C-Paarverteilungsfunktionen von reinem Tetrahydrofuran und von Tetrahydrofuran in der Mischung mit Wasser.	56
4.12	O-O-, O-H- und H-H-Paarverteilungsfunktionen von reinem Wasser und von Wasser in der Mischung mit Tetrahydrofuran.	57
4.13	Relative mittlere Koordinationszahlen von Tetrahydrofuran Molekülen und Wasser Molekülen.	58
4.14	C-C-Paarverteilungsfunktion von reinem Cyclohexan und von Cyclohexan in der Mischung mit Wasser.	59
4.15	O-O-, O-H- und H-H-Paarverteilungsfunktionen von reinem Wasser und von Wasser in der Mischung mit Cyclohexan.	60
4.16	Relative mittlere Koordinationszahlen von Cyclohexan Molekülen und Wasser Molekülen.	61
4.17	Mittlere Koordinationszahlen von Wassermolekülen um ein 1,4-Dioxan-, ein Tetrahydrofuran- bzw. ein Cyclohexanmolekül.	62
4.18	O_W-H_W -, O_D-H_W - und C_D-O_W -Paarverteilungsfunktionen in verschiedenen 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen.	66
4.19	O_W-H_W -, O_T-H_W - und C_T-O_W -Paarverteilungsfunktionen in verschiedenen Tetrahydrofuran - Wasser Mischungen.	67
4.20	O_W-H_W - und C_C-O_W -Paarverteilungsfunktionen in verschiedenen Cyclohexan - Wasser Mischungen.	68
5.1	Mit OZ Integralgleichung berechnete Paarverteilungsfunktionen verschiedener HK_D - HK_W Hartkugelmischungen.	70
5.2	Mit SSOZ Integralgleichung und MC Simulation ermittelte Site-Site Paarverteilungsfunktionen von LJ-Dumbel - LJ-Kugel Mischungen zur vereinfachten Beschreibung von 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen.	72

5.3	Mit SSOZ Integralgleichung und MC Simulation ermittelte Site-Site Paarverteilungsfunktionen der Wasser Potentialmodelle <i>SPCmod</i> , <i>AWdiss</i> und <i>AWdissmod</i>	74
5.4	Mit SSOZ Integralgleichung und MC Simulation ermittelte Site-Site Paarverteilungsfunktionen von 1,4-Dioxan.	75
5.5	Mit SSOZ Integralgleichung ermittelte Site-Site Paarverteilungsfunktionen der Wasser Potentialmodelle <i>SPCmod</i> , <i>AWdiss</i> und <i>AWdissmod</i> in der 1,4-Dioxan - Wasser Mischung mit $x_D = 0.5$	76
5.6	Mit SSOZ Integralgleichung ermittelte C_D - C_D -, O_W - O_W - und C_D - O_W -Paarverteilungsfunktionen in 1,4-Dioxan (<i>DXC</i>) - Wasser (<i>AWdiss</i>) Mischungen bei verschiedenen Molenbrüchen x_D	77
6.1	Mit MC Simulation und OZ Integralgleichung ermittelte Center-Center Paarverteilungsfunktionen $g_{zzD}(r)$, $g_{zzW}(r)$ und $g_{zDzW}(r)$ einer 1,4-Dioxan - Wasser Mischung ($x_D = 0.17$).	81
6.2	Na^+ - Cl^- Paarverteilungsfunktionen $g_{+-}(r)$ verschiedener NaCl - 1,4-Dioxan - Wasser Lösungen mit konstanter Konzentration $c_{NaCl} = 1.9$ mol/dm ³ und zunehmendem Molenbruch x_D (aus MC Simulation und mit OZ Integralgleichung).	82
6.3	Na^+ - Cl^- Paarverteilungsfunktionen $g_{+-}(r)$ verschiedener NaCl - 1,4-Dioxan - Wasser Lösungen mit konstantem Molenbruch $x_D = 0.15$ und zunehmender Konzentration c_{NaCl} (aus MC Simulation und mit OZ Integralgleichung).	83
6.4	Na^+ - Na^+ - und Cl^- - Cl^- Paarverteilungsfunktionen $g_{++}(r)$ und $g_{--}(r)$ verschiedener NaCl - 1,4-Dioxan - Wasser Lösungen mit konstanter Konzentration $c_{NaCl} = 1.9$ mol/dm ³ und zunehmendem Molenbruch x_D (aus MC Simulation und mit OZ Integralgleichung).	84
6.5	Na^+ - Na^+ - und Cl^- - Cl^- Paarverteilungsfunktionen $g_{++}(r)$ und $g_{--}(r)$ verschiedener NaCl - 1,4-Dioxan - Wasser Lösungen mit konstantem Molenbruch $x_D = 0.15$ und zunehmender Konzentration c_{NaCl} (aus MC Simulation und mit OZ Integralgleichung).	85
6.6	Potential der mittleren Kraft von Na^+ - Cl^- , Na^+ - Na^+ und Cl^- - Cl^- in verschiedenen NaCl - 1,4-Dioxan - Wasser Lösungen bei konstanter Konzentration $c_{NaCl} = 1.9$ mol/dm ³ und zunehmendem Molenbruch x_D , aus MC Simulation.	86
6.7	Potential der mittleren Kraft von Na^+ - Cl^- , Na^+ - Na^+ und Cl^- - Cl^- in verschiedenen NaCl - 1,4-Dioxan - Wasser Lösungen bei konstantem Molenbruch $x_D = 0.15$ und zunehmender Konzentration c_{NaCl} , aus MC Simulation.	87
6.8	Ion - Lösungsmittel Paarverteilungsfunktionen einer NaCl - 1,4-Dioxan - Wasser Lösung mit $x_D = 0.17$ und $c_{NaCl} = 0.5$ mol/dm ³ (aus MC Simulation und mit OZ Integralgleichung).	88

6.9	Ion - Lösungsmittel-Site Paarverteilungsfunktionen mit dem O-Site von 1,4-Dioxan bzw. von Wasser in einer NaCl - 1,4-Dioxan - Wasser Lösung mit $x_D = 0.17$ und $c_{NaCl} = 0.5 \text{ mol/dm}^3$	89
6.10	Ion - Lösungsmittel-Site Paarverteilungsfunktionen in einer NaCl - 1,4-Dioxan - Wasser Lösung mit $x_D = 0.17$ und $c_{NaCl} = 0.5 \text{ mol/dm}^3$ (mit dem C-Site (CH ₂ -Gruppe) von 1,4-Dioxan und dem H-Site von Wasser). . .	90
6.11	Schnappschüsse aus MC Simulationen zeigen die Struktur der ersten Solvathülle um ein Na ⁺ - Ion und um ein Cl ⁻ - Ion in einer NaCl - 1,4-Dioxan - Wasser Mischung mit $x_D = 0.17$	90
6.12	Kation - Wasser Paarverteilungsfunktionen verschiedener Alkalimetallchloride und entsprechender Alkalimetalliodide in einer Alkalimetallhalogenid - 1,4-Dioxan - Wasser Lösung mit $x_D = 0.17$ und $c_{el} = 0.25 \text{ mol/dm}^3$	91
6.13	Anion - Wasser Paarverteilungsfunktionen verschiedener Natriumhalogenide in einer Natriumhalogenid - 1,4-Dioxan - Wasser Lösung mit $x_D = 0.15$ und $c_{NaHal} = 1.9 \text{ mol/dm}^3$	92
7.1	Vergleich der O_W - H_W -Paarverteilungsfunktionen des Wassers mit den abstandsabhängigen mittleren Wasser-Wasser Orientierungskorrelationsfunktionen in 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen und in NaCl - 1,4-Dioxan - Wasser Lösungen.	95
7.2	Vergleich der Center-Center Paarverteilungsfunktionen $g_{NaW}(r)$ und $g_{NaD}(r)$ in NaCl - 1,4-Dioxan - Wasser Lösungen.	96
7.3	Verteilung des LJ-Anteils der Paarwechselwirkungsenergien $P_{WW}(U_{LJ})$ von Wasser und $P_{DD}(U_{LJ})$ von 1,4-Dioxan, in 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen und in NaCl - 1,4-Dioxan - Wasser Lösungen.	97
7.4	Schnappschüsse aus MC Simulationen: 1,4-Dioxan - Wasser Mischung und NaCl - 1,4-Dioxan - Wasser Lösung.	100
8.1	Schnappschuss eines kleinen Natriumiodid - 1,4-Dioxan - Wasser Ensembles aus der MC Simulation des Systems <i>EMP</i>	104
8.2	Paarverteilungsfunktionen der Ionenhydratation und der Ionensolvatation durch 1,4-Dioxan in der gemischten Lösung in den drei Systemen <i>EWA</i> , <i>EMP</i> und <i>WKEMP</i>	105
8.3	Schnappschuss eines kleinen Natriumiodid - Tetrahydrofuran - Wasser Ensembles aus der MC Simulation mit dem Potentialmodellsystem <i>EMP</i>	109
8.4	Paarverteilungsfunktionen der Ionenhydratation und der Ionensolvatation durch Tetrahydrofuran in der gemischten Lösung in den drei Systemen <i>EWA</i> , <i>EMP</i> und <i>WKEMP</i>	110
8.5	Paarverteilungsfunktionen und Potential der mittleren Kraft der Kation - Anion Assoziation in der 1,4-Dioxan - Wasser- und der Tetrahydrofuran - Wasser Mischung für die verschiedenen Potentialmodellsysteme <i>EWA</i> , <i>EMP</i> und <i>WKEMP</i>	112
8.6	Räumliche Darstellung eines Tetrachlorkohlenstoffmoleküls.	113

8.7	Mittlere potentielle Energie eines Tetrachlorkohlenstoff Moleküls im Feld der anderen Tetrachlorkohlenstoff Moleküle in den verschiedenen Potentialmodellsystemen <i>EWA</i> , <i>EMP</i> und <i>WKEMP</i>	116
8.8	Vergleich der Center-Center Paarverteilungsfunktionen von flüssigem Tetrachlorkohlenstoff in den verschiedenen Potentialmodellsystemen <i>EWA</i> , <i>EMP</i> und <i>WKEMP</i>	117
8.9	Verteilung des Lennard-Jones Anteils der Paarwechselwirkungsenergie von Tetrachlorkohlenstoff in den verschiedenen Potentialmodellsystemen <i>EWA</i> , <i>EMP</i> und <i>WKEMP</i>	118
9.1	Site-Site Paarverteilungsfunktionen und laufende Koordinationszahlen des Wassermodells <i>AWdiss</i> , des <i>SPC/E</i> Wassermodells und des <i>SPC/E</i> Wassers in der Mischung mit 1,4-Dioxan.	121
9.2	Vergleich der Site-Site Paarverteilungsfunktionen von Kation und O-Site des Wassers und der vom Abstand abhängigen mittleren Orientierungskorrelationsfunktionen von Wasser und Kation.	122
9.3	Vergleich der Site-Site Paarverteilungsfunktionen von Anion und O-Site des Wassers und der vom Abstand abhängigen mittleren Orientierungskorrelationsfunktionen von Wasser und Anion.	123
10.1	Kation- O_W -Paarverteilungsfunktionen von Li^+ , Mg^{2+} und Ca^{2+} in wässrigen Chloridlösungen.	128
10.2	Site-Site Paarverteilungsfunktionen zeigen bevorzugte Solvation von Li^+ und Ca^{2+} und selektive Solvation von Mg^{2+} und Cl^- in der 1,4-Dioxan - Wasser Mischung mit $x_D = 0.2$	129
10.3	O- H_W -Paarverteilungsfunktionen und O-O-Paarverteilungsfunktionen von Wasser-Wasser, Sulfation-Wasser und Perchloration-Wasser in der wässrigen Lösung von $NaCl$, Na_2SO_4 und $NaClO_4$	132
10.4	O- H_W -Paarverteilungsfunktionen und O-O-Paarverteilungsfunktionen von Wasser-Wasser, Sulfation-Wasser und Perchloration-Wasser in der 1,4-Dioxan - Wasser Lösung ($x_D = 0.2$) von $NaCl$, Na_2SO_4 und $NaClO_4$	132
10.5	Site-Site Paarverteilungsfunktionen zeigen vom Anion abhängige Variation der bevorzugten Solvation des Natriumkations. Die entsprechenden laufenden Koordinationszahlen unterstreichen die Variation.	133
10.6	Schnappschüsse von hydratisierten Sulfatanionen in Wasser und in der 1,4-Dioxan - Wasser Mischung.	134

Tabellenverzeichnis

2.1	Potentialparameter für 1,4-Dioxan bei 298.15 <i>K</i>	25
2.2	Potentialparameter für sesselförmiges 1,4-Dioxan (14-Site) bei 298.15 <i>K</i> . . .	27
2.3	Literaturdaten für 1,4-Dioxan.	27
2.4	Potentialparameter für Wasser.	29
2.5	Literaturdaten für Wasser.	30
3.1	Mittlere innere Exzessenergie, ihr Lennard-Jones-Anteil, ihr Coulomb-Anteil und die DK verschiedener 6-Site 1,4-Dioxan Potentialmodelle mit verschiedenen MC - Simulationsmethoden und verschiedenen Partialladungen. . . .	32
3.2	Mittlere innere Exzessenergie, ihr Lennard-Jones-Anteil, ihr Coulomb-Anteil und die DK verschiedener sesselförmiger 14-Site 1,4-Dioxan Potentialmodelle	36
3.3	Site-Site Paarverteilungsfunktionen von sesselförmigem 14-Site 1,4-Dioxan.	36
3.4	Literaturdaten für Tetrahydrofuran.	38
3.5	Literaturdaten für Cyclohexan.	39
3.6	Potentialparameter für Tetrahydrofuran und Cyclohexan	40
4.1	Aus MC Simulationen von 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen nach drei verschiedenen Methoden berechnete Werte für die DK der Mischung.	44
4.2	1,4-Dioxan - 1,4-Dioxan Koordinationszahlen n_D der ersten Solvathülle beim Abstand r_0 in den verschiedenen 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen.	47
4.3	Wasser - Wasser Koordinationszahlen n_W der ersten Solvathülle beim Abstand r_0 in den verschiedenen 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen.	50
4.4	Mittlere innere Exzessenergie, ihr Lennard-Jones-Anteil und ihr Coulomb-Anteil, der 1,4-Dioxan - Wasser Mischung, der Tetrahydrofuran - Wasser Mischung und der Cyclohexan - Wasser Mischung (jeweils mit <i>SPC/E</i> Wasser) in Abhängigkeit vom Molenbruch der organischen Mischungskomponente.	63
6.1	LJ Parameter σ_{ii} und ε_{ii}/k_B für Alkalimetallionen und Halogenidionen. . .	79
6.2	LJ Parameter σ_{ii} und ε_{ii}/k_B von 1-Site 1,4-Dioxan und 1-Site Wasser für die Anwendung der OZ Integralgleichung.	81
7.1	Mittlere innere Exzessenergie $\langle U^{ex} \rangle$, ihr LJ-Anteil $\langle U_{LJ}^{ex} \rangle$ und ihr Coulomb-Anteil $\langle U_C^{ex} \rangle$ in vier NaCl - 1,4-Dioxan - Wasser Lösungen (aus MC Simulationen).	98

7.2	Mittlere Solvatationsenergien $\langle U_i^{solv} \rangle$ in den vier NaCl - 1,4-Dioxan - Wasser Lösungen (aus MC Simulationen).	99
7.3	Mittlere Solvatationsenergien $\langle U_i^{solv} \rangle$ in <i>SPC/E</i> Wasser und in verschiedenen 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen (aus MC Simulationen).	99
8.1	Isotrope Polarisierbarkeiten für Na^+ -, Cl^- -, Br^- - und I^- -Ionen und molekulare anisotrope Polarisierbarkeiten für <i>SPC</i> , <i>DXC</i> und <i>THF</i>	103
8.2	Mittlere innere Exzessenergie $\langle U^{ex} \rangle$, ihr LJ-Anteil $\langle U_{LJ}^{ex} \rangle$, ihr Coulomb-Anteil $\langle U_C^{ex} \rangle$ und ihr Anteil aus der Polarisierbarkeit der Teilchen $\langle U_{POL}^{ex} \rangle$ in NaHal - 1,4-Dioxan - Wasser Lösungen des Systems <i>EWA</i>	107
8.3	Mittlere innere Exzessenergie $\langle U^{ex} \rangle$, ihr LJ-Anteil $\langle U_{LJ}^{ex} \rangle$, ihr Coulomb-Anteil $\langle U_C^{ex} \rangle$ und ihr Anteil aus der Polarisierbarkeit der Teilchen $\langle U_{POL}^{ex} \rangle$ in NaHal - 1,4-Dioxan - Wasser Lösungen des Systems <i>EMP</i>	107
8.4	Mittlere innere Exzessenergie $\langle U^{ex} \rangle$, ihr LJ(12)-Anteil $\langle U_{LJ(12)}^{ex} \rangle$, ihr Coulomb-Anteil $\langle U_C^{ex} \rangle$ und ihr Anteil aus der Polarisierbarkeit der Teilchen $\langle U_{POL}^{ex} \rangle$ in NaHal - 1,4-Dioxan - Wasser Lösungen des Systems <i>WKEMP</i>	107
8.5	Mittlere Solvatationsenergien in den NaHal - 1,4-Dioxan - Wasser Lösungen des Systems <i>EWA</i>	108
8.6	Mittlere Solvatationsenergien in den NaHal - 1,4-Dioxan - Wasser Lösungen des Systems <i>EMP</i>	108
8.7	Mittlere Solvatationsenergien in den NaHal - 1,4-Dioxan - Wasser Lösungen des Systems <i>WKEMP</i>	108
8.8	Potentialparameter für Tetrachlorkohlenstoff bei 298.15 K.	114
8.9	Literaturdaten für Tetrachlorkohlenstoff	115
8.10	Mittlere innere Exzessenergie, ihr LJ-Anteil, ihr Coulomb-Anteil und ihr Anteil aus der Polarisierung, von flüssigem Tetrachlorkohlenstoff aus MC Simulationen der Potentialmodellsysteme <i>EWA</i> , <i>EMP</i> und <i>WKEMP</i>	115
10.1	Aus den Daten von Åqvist berechnete LJ Parameter für die Erdalkalimetallkationen	126
10.2	Aus den Daten von Åqvist berechnete LJ Parameter für Li^+ und Cs^+ und Vergleichsdaten von Pálinkás et al..	127
10.3	Zwischenmolekulare Lennard-Jones- und Coulomb-Parameter für das Sulfation [88] und das Perchloration [82].	130

Einleitung

Binäre Mischungen von Wasser und organischen Lösungsmitteln sind wichtige Lösungsmittelsysteme für Grundlagenforschung und Technologie, da ihre physikalisch - chemischen Eigenschaften wie Viskosität, Dielektrizität, molares Volumen usw. kontinuierlich mit dem Mischungsverhältnis geändert werden können.

Die 1,4-Dioxan - Wasser Mischung ist ein gut erforschtes Lösungsmittel dieser Klasse. 1,4-Dioxan ist in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar. Die thermodynamischen Mischungsparameter $\Delta_M G$, $\Delta_M H$ und $T\Delta_M S$ sind bekannt [33] und weisen auf starke molekulare Wechselwirkungen hin. Experimentelle Bestimmungen des partiellen molaren Volumens von 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen [77] sowie spektroskopische Messungen und Streumessungen, IR [20], NMR [29, 40] und Messungen der dielektrischen Relaxation [31] belegen diese Schlussfolgerung. Röntgen Streumessungen, NMR Relaxationsmessungen und massenspektrometrische Messungen wurden kombiniert [85], um 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen zu untersuchen. "Large Angle X-Ray Scattering" und "Small Angle Neutron Scattering" wurden eingesetzt [84], um die Natriumchlorid induzierte Phasentrennung in 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen zu erforschen.

In 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen variiert die Dielektrizitätskonstante bei 25°C von 2.21 in reinem flüssigem 1,4-Dioxan bis 78.56 in reinem Wasser. Alkalimetallhalogenide und andere Salze sind bis zu hohen Konzentrationen darin löslich. Messungen des molaren Volumens [50], Viskositätsmessungen [23], Messungen des Aktivitätskoeffizienten [9] und der molaren Leitfähigkeit [11, 12] nutzten diese gute Löslichkeit, um den speziellen Einfluss der Ionenassoziation auf Elektrolyteigenschaften zu untersuchen. Darüber hinaus waren solche Mischungen im Hinblick auf Studien über kritische Phänomene [13] von Interesse.

Hinsichtlich der strukturellen Besonderheiten dieser Systeme ist es sinnvoll, einige Untersuchungen auf dem molekularen Born-Oppenheimer Level hinzuzufügen. In verschiedenen wissenschaftlichen Zeitschriften [35, 58, 59] wurde über theoretische Untersuchungen an dem Untersystem Wasser und an wässrigen Ionenlösungen berichtet. Über die Untersuchung von flüssigem 1,4-Dioxan mit Molekulardynamik Methoden wurde in einem kürzlich erschienenen Artikel berichtet [32]. Jedoch sind soweit keinerlei Berechnungen für entsprechende ionenhaltige Lösungsmittelgemische bekannt.

In dieser Arbeit werden im Rahmen von Monte Carlo Simulationen mit klassischen Site-Site Wechselwirkungsmodellen auf dem molekularen Born-Oppenheimer Level 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen sowie Alkalimetallhalogenidlösungen in diesen Mischungen untersucht. Für Wasser wird vorrangig das SPC/E Modell verwendet. Für 1,4-Dioxan wird ein in unserem Arbeitskreis entwickeltes Site-Site Wechselwirkungsmodell vorgeschlagen. Wechselwirkungsparameter für Ionen entstammen der Literatur.

Vergleichende Studien mit Monte Carlo Simulationen und experimentellen Ergebnissen hinsichtlich der inneren Exzessenergie sowie der Dielektrizität dienen der Fundierung der simulierten Systeme.

Die Struktur des gemischten Lösungsmittels sowie Solvation und Assoziation von Ionen in der Mischung werden genau untersucht und auch mit Integralgleichungsmethoden wiedergegeben. Bevorzugte und selektive Solvation zeigen sich in der Solvatschale von Natriumionen und Chloridionen.

Genaue Untersuchungen von Orientierungskorrelationen weisen auf eine zweite Hydratschale der Natriumionen in der natriumchloridhaltigen 1,4-Dioxan - Wasser Mischung hin. Der Einfluss der Polarisierbarkeit auf die Solvation der Natriumionen verschiedener Natriumhalogenidlösungen in der 1,4-Dioxan - Wasser Mischung wird auch unter dem Einfluss der verschiedenen Halogenidionen untersucht. Vergleichende Untersuchungen in Tetrahydrofuran - Wasser Mischungen werden durchgeführt.

Thermodynamische Vergleichsstudien geben Hinweise auf eine bedingte Austauschbarkeit des Zweiteilchen - Dispersionswechselwirkungsterms im Lennard-Jones-(6,12)-Potential und der Vielteilchen - Polarisationsenergie.

Ein Ausblick auf Lösungen von Erdalkalimetallhalogeniden sowie von Natriumsulfat und Natriumperchlorat in 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen zeigt strukturelle Ähnlichkeiten und Unterschiede untereinander sowie gegenüber Alkalimetallhalogenidlösungen in diesen Mischungen. Die Monte Carlo Simulation gewährt interessante Erkenntnisse über die Einbindung des Sulfatanions sowohl in die Struktur des reinen Wassers, als auch in die Wasserstruktur in der 1,4-Dioxan - Wasser Mischung.

Kapitel 1

Grundlagen

1.1 Flüssigkeiten

Flüssigkeiten sind makroskopische Systeme, die eine mikroskopische Struktur mit diskreten Teilchen besitzen und daher als Vielteilchensysteme beschreibbar sind. Die statistische Thermodynamik verknüpft die Makrowelt, die durch die Thermodynamik vermittelt wird, mit der Mikrowelt, die durch die Quantenmechanik oder im klassischen Grenzfall durch die klassische Mechanik der Teilchen dargestellt wird [6]. Aufgabe der statistischen Thermodynamik ist es, aus den zwischenmolekularen Wechselwirkungen der Teilchen strukturelle und makroskopische Eigenschaften zu berechnen. Die statistisch-thermodynamische Behandlung von Flüssigkeiten ist schwieriger als die von verdünnten Gasen oder kristallinen Feststoffen [34]. Für verdünnte Gase lassen sich auf einfache Weise Zustandsgleichungen aufstellen, da die gesamten Wechselwirkungen zwischen den Teilchen als Störung gegenüber der Beschreibung des idealen Gases betrachtet werden. Flüssigkeiten hingegen werden aufgrund ihrer hohen Dichte von Vielteilchenwechselwirkungen dominiert, jedoch fehlt ihnen eine definierte räumliche Struktur wie im Festkörper. Eine zufriedenstellende statistisch-thermodynamische Behandlung von Flüssigkeiten setzt also geeignete Modelle für Teilchenwechselwirkungen voraus und muss die zeitlich gemittelte räumliche Struktur auf mikroskopischer Ebene über Verteilungsfunktionen quantitativ richtig beschreiben. Dies kann klassisch geschehen, da für die meisten Flüssigkeiten gilt

$$\Lambda = \frac{h}{(2\pi m k_B T)^{\frac{1}{2}}} \ll \left(\frac{V}{N}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (1.1)$$

und

$$\Theta_{rot} = \frac{h^2}{8\pi^2 I k_B} \ll T_t \quad (1.2)$$

Das heisst, die Moleküle einer Flüssigkeit besitzen genügend hohe Energie, so dass ihre thermische de Broglie-Wellenlänge Λ klein gegen den mittleren Abstand der Moleküle $\left(\frac{V}{N}\right)^{\frac{1}{3}}$, und ihre Rotationstemperatur Θ_{rot} klein gegen die Tripelpunkttemperatur T_t ist [37].

1.2 Methoden zur Bestimmung der Inneren Energie von Flüssigkeiten

1.2.1 Monte Carlo Simulation

Die Monte Carlo (MC) Simulation beschreibt Mittelwerte von Flüssigkeitseigenschaften mit Hilfe der Stochastik. Durch MC Simulation wird eine grosse Anzahl zufälliger Konfigurationen des N-Teilchensystems erzeugt, von denen die Mittelwerte abgeleitet werden [3]. Die zeitliche Entwicklung der Flüssigkeitseigenschaften kann nicht beobachtet werden.

Die Innere Energie U der Flüssigkeit unterscheidet sich von der Inneren Energie des idealen Gases U^{id} durch den sogenannten Exzessanteil U^{ex} , der die intermolekularen Wechselwirkungen berücksichtigt. U^{ex} ist über den Zusammenhang $U = U^{id} + U^{ex}$ definiert und wird durch den Mittelwert $\langle U_N \rangle$ des sich im Gleichgewicht befindenden N-Teilchensystems bei der Temperatur T und dem vorgegebenen Volumen V beschrieben. Durch den Mittelwert $\langle U_N \rangle_{MC}$ einer ausreichenden Anzahl simulierter Konfigurationen wird U^{ex} in der MC Simulation angenähert [6].

Von einem allgemeinen Ansatz ausgehend wird der Mittelwert $\langle U_N \rangle$ durch die Integration des Produktes von klassischer Verteilungsfunktion $\rho(\vec{r}^N)$ und Funktion $U(\vec{r}^N)$ über alle Konfigurationen \vec{r}^N berechnet.

$$\langle U_N \rangle = \int U(\vec{r}^N) \rho(\vec{r}^N) d\vec{r}^N \quad (1.3)$$

mit

$$\rho(\vec{r}^N) = \frac{\exp[-\beta U(\vec{r}^N)]}{Q_N}, \quad \beta = \frac{1}{k_B T} \quad (1.4)$$

und

$$Q_N = \int \exp[-\beta U(\vec{r}^N)] d\vec{r}^N \quad (1.5)$$

$\rho(\vec{r}^N)$ ist die klassische Wahrscheinlichkeitsdichte dafür, im System mit gegebenem N , V und T die N Teilchen, die mit der Wechselwirkungsenergie $U(\vec{r}^N) = U_N(r_1, \dots, r_{3N})$ ausgestattet sind, an den Ortskoordinaten (r_1, \dots, r_{3N}) zu finden. Q_N ist das klassische Konfigurationsintegral.

Für den Mittelwert $\langle U_N \rangle$ gilt also

$$\langle U_N \rangle = \frac{\int U(\vec{r}^N) \exp[-\beta U(\vec{r}^N)] d\vec{r}^N}{\int \exp[-\beta U(\vec{r}^N)] d\vec{r}^N} \quad (1.6)$$

Summation über M' diskrete, zufällig ausgewählte MC Konfigurationen ersetzt näherungsweise die vieldimensionalen Integrale in (1.6), deren Berechnung mit Hilfe der Simpson Integration eine unvorstellbar grosse Anzahl von Funktionsberechnungen erforderlich machen würde. Diese würden darüber hinaus aufgrund des Boltzmann Faktors $\exp[-\beta U(\vec{r}^N)]$ zu einem übergrossen Anteil gleich Null sein [3].

Die Summenbildung führt zu $\langle U_N \rangle_{MC}$:

$$\langle U_N \rangle_{MC} = \frac{\sum_{i=1}^{M'} U_i(\vec{r}^N) \exp[-\beta U_i(\vec{r}^N)]}{Q'_N} \quad (1.7)$$

mit der klassischen "Konfigurationssumme" Q'_N

$$Q'_N = \sum_{i=1}^{M'} \exp[-\beta U_i(\vec{r}^N)] \quad (1.8)$$

In der MC Simulation ist also die Innere Exzessenergie U^{ex} einer Flüssigkeit gegeben durch

$$U^{ex} = \langle U_N \rangle \approx \langle U_N \rangle_{MC} \quad (1.9)$$

Die näherungsweise Berechnung von U^{ex} mit Hilfe von Gleichung (1.7) ersetzt das Problem der Berechnung vieldimensionaler Integrale, jedoch ist der Rechenaufwand nach wie vor zu hoch [3], da der Boltzmann Faktor die Verteilung der aus der MC Simulation gewonnenen Konfigurationen eines N-Teilchensystems bestimmt. Die Wahrscheinlichkeit der meisten Konfigurationen ist gleich Null. Das heisst, nur ein sehr geringer Anteil aller möglichen Konfigurationen tritt mit von Null verschiedener Wahrscheinlichkeit auf und trägt zur Berechnung von (1.7) bei. Aus diesem Grunde ist die Summation über M' diskrete, zufällig ausgewählte Konfigurationen des gesamten Wahrscheinlichkeitsgebietes ineffektiv. Die Methode des "importance sampling" ersetzt zeitaufwendiges Sammeln genügend vieler akzeptierter Konfigurationen im gesamten Gebiet durch gelenktes Sammeln in Gebieten hoher Wahrscheinlichkeitsdichte [3, 36, 39]. Handelt es sich dabei gleichzeitig um das Sammeln entlang einer sogenannten "Markow-Kette", wobei von unabhängigem Probenehmen zu abhängigem Probenehmen übergegangen wird, so wird, wie im folgenden zu sehen ist, die Berechnung von Q'_N (1.8) vermieden.

Der "Metropolis-Algorithmus" realisiert dieses Verfahren. Durch Multiplikation mit Gewichtungsfaktoren P_i^{-1} wird eine Gleichgewichtung der nicht gleichverteilten Konfigurationen erzeugt, die eine Summation über M diskrete, zufällig ausgewählte Konfigurationen \vec{r}^N aus Gebieten mit hoher Wahrscheinlichkeitsdichte bewirkt. Die Folge $P_i = \exp[-\beta U_i(\vec{r}^N)]$ genügt der Theorie der Markow-Ketten, denn das Prinzip der mikroskopischen Reversibilität zweier Konfigurationen j und $j+1$, die entlang dieser Markow-Kette gesammelt werden, ist gewahrt. Das heisst, für die Übergangswahrscheinlichkeiten $W_{j \rightarrow j+1}$ und $W_{j+1 \rightarrow j}$ muss gelten

$$W_{j \rightarrow j+1} P_j = P_{j+1} W_{j+1 \rightarrow j} \quad (1.10)$$

Dieses ist mit

$$\frac{W_{j \rightarrow j+1}}{W_{j+1 \rightarrow j}} = \exp[-\beta(U_{j+1}(\vec{r}^N) - U_j(\vec{r}^N))] = \frac{P_{j+1}}{P_j} \quad (1.11)$$

erfüllt. Des weiteren ist die statistische Unabhängigkeit eines erreichten Zustands vom Anfangszustand gewährleistet, da eine Konfiguration nur von der vorherigen Konfiguration abhängt, wobei jedoch jede Konfiguration des Systems durch den Algorithmus erreichbar ist.

Aus diesem Grunde gilt für $\langle U_N \rangle_{MC}$ ausserdem

$$\langle U_N \rangle_{MC} = \frac{\sum_{i=1}^M P_i^{-1} U_i(\vec{r}^N) \exp[-\beta U_i(\vec{r}^N)]}{\sum_{i=1}^M P_i^{-1} \exp[-\beta U_i(\vec{r}^N)]} \quad (1.12)$$

Kürzen führt zu dem einfachen Ausdruck

$$\langle U_N \rangle \approx \langle U_N \rangle_{MC} = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M U_i(\vec{r}^N) \quad (1.13)$$

In der MC Simulation wird der Metropolis-Algorithmus in der Weise durchlaufen, dass innerhalb einer Startkonfiguration j ein Teilchen zufällig ausgewählt wird und seine Ortskoordinaten zufällig geändert werden. Dann wird die daraus resultierende Veränderung $\Delta U = U_{j+1}(\vec{r}^N) - U_j(\vec{r}^N)$ berechnet und die neue Konfiguration $j+1$ des Systems akzeptiert, falls $\Delta U < 0$ ist. Ist $\Delta U > 0$, so wird $\exp[-\beta \Delta U]$ berechnet und eine Zufallszahl z erzeugt. Ist $\exp[-\beta \Delta U] > z$, so wird die neue Konfiguration akzeptiert, ist $\exp[-\beta \Delta U] < z$, so wird die ursprüngliche Konfiguration j erneut akzeptiert.

MC Simulationen können Vielteilchensysteme von über 10^6 Teilchen aufgrund der zu hohen Komplexität nicht behandeln. Teilchenzahl und Simulationsbox wären einerseits zu gross, andererseits würden hier auftretende Randeffekte Ergebnisse thermodynamischer Mittelwerte nur geringfügig beeinflussen. Zur Beseitigung dieser Problematik wird eine Simulationsbox mit einer überschaubaren Anzahl von Teilchen unter Ausnutzung periodischer Randbedingungen eingesetzt [37]. Dabei wird die Simulationsbox rein rechnerisch in einige oder alle Raumrichtungen periodisch fortgesetzt. Randeffekte treten dann nicht auf, da die Teilchen die Box verlassen können. Das Eintreten der Ebenbildteilchen auf der gegenüberliegenden Boxseite gewährleistet eine konstante Teilchenzahl in der Simulationsbox.

Da Wechselwirkungen der Boxteilchen mit Nachbarboxteilchen aufgrund der künstlichen

Periodizität ebenfalls zu verfälschenden Beeinflussungen führen, werden bei kurzreichweitigen Potentialen nur Teilchen innerhalb eines Potential Cutoff-Radius r_c in die Energieberechnung einbezogen. Die Grösse von r_c wird so gewählt, dass innerhalb von r_c die Nahordnung zwischen den Teilchen abklingen kann, dass also Teilchenpaare mit dem Abstand $r > r_c$ keine Korrelation zeigen.

Bei langreichweitigen Coulomb-Potentialen werden entweder die Reaktionsfeldmethode oder die Ewaldmethode angewendet [3, 37]. Die Energieberechnung nach der Reaktionsfeldmethode zieht die langreichweitigen Wechselwirkungen nur von Teilchen innerhalb eines Cutoff-Radius r_c in Betracht, das ausserhalb von r_c liegende Medium wird als ein Kontinuum mit der Dielektrizitätszahl ϵ berücksichtigt. Energieberechnung nach der Ewaldmethode geschieht durch Aufsummieren der langreichweitigen Wechselwirkung eines Teilchens mit allen Teilchen der Simulationsbox und allen periodischen Ebenbildteilchen. Die "Minimum-Image" Konvention, die aus programmtechnischen Gesichtspunkten in der MC Simulation angewendet wird, verschiebt die Simulationsbox immer so, dass das jeweils betrachtete Teilchen in den Mittelpunkt der würfelförmigen Box rückt. Damit dennoch immer gewährleistet ist, dass sich vor allem aus Gründen der Elektroneutralität innerhalb der Box niemals Bild und Ebenbild befinden, muss der Cutoff-Radius r_c kleiner als die halbe Boxlänge sein.

Zur Bestimmung struktureller und thermodynamischer Eigenschaften molekularer Systeme wird die molekulare Paarverteilungsfunktion $g(1, 2)$ oder die atomare Site-Site Paarverteilungsfunktion $g(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ verwendet [6], auf die im weiteren Verlauf dieses Kapitels eingegangen wird.

Diese Paarverteilungsfunktionen leiten sich von der klassischen N Teilchen Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho(\vec{r}^N)$ der Gleichung (1.4) ab. Da es zur Bestimmung von Systemeigenschaften meistens ausreicht, die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von $n < N$ Teilchen anzugeben, wird die reduzierte Wahrscheinlichkeitsdichte für n von N Teilchen $\rho^{(n)}(\vec{r}^n)$ definiert [37, 36, 57]. Im kanonischen Ensemble gilt für $\rho^{(n)}(\vec{r}^n)$:

$$\rho^{(n)}(\vec{r}^n) = \frac{N!}{(N-n)! Q_N} \int \exp[-\beta U(\vec{r}^N)] d\vec{r}^{(N-n)} \quad (1.14)$$

Dabei wird über alle nicht interessierenden $(N-n)$ Teilchen integriert. Der Faktor $\frac{N!}{(N-n)!}$ berücksichtigt die Anzahl der Möglichkeiten, n von N nicht unterscheidbaren Teilchen auszuwählen.

Die reduzierten Wahrscheinlichkeitsdichten für ein Teilchen $\rho^{(1)}(\vec{r}^1)$ bzw. für zwei Teilchen $\rho^{(2)}(\vec{r}^2)$ stellen sich wie folgt dar:

$$\rho^{(1)}(\vec{r}^1) = \rho^{(1)}(\vec{r}_1) = \frac{N}{Q_N} \int \exp[-\beta U(\vec{r}^N)] d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \quad (1.15)$$

$$\rho^{(2)}(\vec{r}^2) = \rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{N(N-1)}{Q_N} \int \exp[-\beta U(\vec{r}^N)] d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N \quad (1.16)$$

Die reduzierte Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho^{(n)}(\vec{r}^n)$ trägt die Dimension einer Teilchendichte zur Potenz n . Die von ihr abgeleitete Korrelationsfunktion $g^{(n)}(\vec{r}^n)$ ist eine dimensionslose reduzierte Wahrscheinlichkeitsdichte und folgendermassen definiert [57]:

$$g^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = \frac{\rho^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)}{\rho^{(1)}(\vec{r}_1)\rho^{(1)}(\vec{r}_2)\dots\rho^{(1)}(\vec{r}_n)} \quad (1.17)$$

Daraus ergibt sich die Paarverteilungsfunktion $g(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ zu

$$g(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = g^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{\rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{\rho^{(1)}(\vec{r}_1)\rho^{(1)}(\vec{r}_2)} \quad (1.18)$$

Die molekulare Paarverteilungsfunktion $g(1, 2)$ ist entsprechend definiert. Sie berücksichtigt neben den Vektoren \vec{r}_α auch die Orientierungen $\vec{\Omega}_\alpha$ der Moleküle α .

Um die intramolekulare Struktur der Moleküle in den MC Simulationen berücksichtigen zu können, werden zwischenmolekulare Site-Site Paarverteilungsfunktionen $g_{ij}(r)$ mit $r = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ ermittelt, die die Wahrscheinlichkeit beschreiben, ein Atom bzw. Site i des Moleküls 1 auf einem Abstand r eines Atoms bzw. Sites j des Moleküls 2 in der Flüssigkeit zu finden. Sites sind je nach Molekülmodell Atome oder Atomgruppen. Die Definition von $g_{ij}(r)$ geht zurück auf das sogenannte "interaction site model" (ISM) [6, 51], das die Paarwechselwirkungen anisotroper Moleküle beschreibt, und auf die molekulare Paarverteilungsfunktion $g(1, 2) = g(\vec{r}_{12}, \vec{\Omega}_1, \vec{\Omega}_2)$ mit dem Abstandsvektor \vec{r}_{12} zwischen den Molekülzentren und mit den Orientierungen $\vec{\Omega}_1$ und $\vec{\Omega}_2$ der Moleküle 1 und 2, die jeweils durch drei Eulerwinkel [62] gegeben sind.

$$g_{ij}(r) = \frac{1}{8\pi^2} \int \int_{r=const} g(\vec{r}_{12}, \vec{\Omega}_1, \vec{\Omega}_2) d\vec{\Omega}_1 d\vec{\Omega}_2 \quad (1.19)$$

Aus Gründen der Vereinfachung sind die Moleküle unflexibel.

Im ISM werden Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Sites i und j von zwei Molekülen 1 und 2 mit Abstand $r_{ij} = r$ aufsummiert zu $U(1, 2)$:

$$U(1, 2) = \sum_i \sum_j U_{ij}(r) \quad (1.20)$$

In der MC Simulation wird für die Site-Site Paarverteilungsfunktion $g_{ij}(r)$ ein Histogramm erstellt [25] mit

$$g_{ij}(r) = \frac{V_{Box} \langle \Delta N_j(r) \rangle}{N_j \Delta V_{Kugelschale}} \quad (1.21)$$

Da die Lagen und Orientierungen der Moleküle in allen während der Simulation erzeugten Konfigurationen bekannt sind, kann im Zuge der MC Simulation auch die molekulare Paarverteilungsfunktion der Molekülsorten α und β einer fluiden Mischung

$g_{\alpha\beta}(1, 2) = g_{\alpha\beta}(\vec{r}_{12}, \vec{\Omega}_1, \vec{\Omega}_2)$ ermittelt werden [25, 73]. Die Vorgehensweise bei der Bestimmung lokaler Maxima dieser Funktion in einzelnen Konfigurationsbereichen, die die wahrscheinliche Anordnung zweier Moleküle beschreiben, ist in [25] dargelegt.

In der vorliegenden Arbeit wird die MC Simulation im kanonischen (NVT) Ensemble durchgeführt. Verbreitet sind jedoch auch MC Simulationen bei konstantem Druck p im NPT Ensemble oder MC Simulationen im grosskanonischen (μ VT) Ensemble, in dem bei konstantem chemischem Potential μ die Teilchenzahl durch einsetzen oder entfernen variiert wird.

Bei langreichweitigen Coulomb-Potentialen wird in dieser Arbeit ausschliesslich die Ewaldmethode eingesetzt. Ihre Anwendung auf Flüssigkeitssysteme mit Molekülen, die ein Dipolmoment aufweisen und auf Lösungen mit Ionen gibt experimentelle Ergebnisse deutlich besser wieder als die Reaktionsfeldmethode [25].

1.2.2 Molekulardynamik Simulation

Molekulardynamik (MD) Simulationen verfolgen die zeitliche Entwicklung eines molekularen Systems. Durch das Lösen klassischer Bewegungsgleichungen werden molekulare Trajektorien wechselwirkender Moleküle in einem klassischen Vielteilchensystem erzeugt. Die Simulationen werden vorzugsweise im mikrokanonischen (NVE) Ensemble durchgeführt, da den Newtonschen Bewegungsgleichungen die Energieerhaltung zugrunde liegt [75]. Sie können aber auch durch Modifikation der Bewegungsgleichungen in anderen Ensembles durchgeführt werden.

Zur Beschreibung der Vielteilchensysteme werden Simulationsboxen unter gleichen Gesichtspunkten wie in der MC Simulation verwendet. Der Vorteil von MD Simulationen gegenüber MC Simulationen liegt in der zusätzlichen Berechnung dynamischer Eigenschaften molekularer Systeme, die sich entweder im thermodynamischen Gleichgewicht oder im Nichtgleichgewicht befinden. Nichtgleichgewichts-Molekulardynamik wird sowohl auf homogene Systeme, als auch auf inhomogene Systeme angewendet [75]. Mit homogenen Methoden können Transporteigenschaften von fluiden Mischungen berechnet werden. Inhomogene Methoden verwenden nichtperiodische Randbedingungen, um zum Beispiel [22] molekulare Transportmechanismen von Ionen in Wasser beim Übertritt von der flüssigen Phase in die Dampfphase zu untersuchen.

1.2.3 Integralgleichungsmethoden

Integralgleichungstheorien stellen eine Alternative zu den Computersimulationsmethoden dar, um Flüssigkeitsmodelle auf dem klassischen molekularen Niveau zu untersuchen. Innerhalb dieser Theorien wird unterschieden zwischen der Ornstein-Zernike- (OZ) und der Site-Site Ornstein-Zernike (SSOZ) Integralgleichungsmethode für molekulare Fluide [37].

Der grosse Vorteil von Integralgleichungen liegt in der Schnelligkeit, mit der Struktur- und thermodynamische Gleichgewichtseigenschaften von Flüssigkeitsmodellen ermittelt werden können. Nachteilig jedoch ist die Notwendigkeit, Näherungen durchführen zu müssen. Berechnete Paarverteilungsfunktionen können mit Ergebnissen aus Computersimulationen verglichen werden, und mit relativ geringem Zeitaufwand kann eine grosse Anzahl von Potentialmodellvariationen getestet werden. Im Falle verdünnter Lösungen bieten Integralgleichungsmethoden im Vergleich zu Computersimulationen den Vorteil, dass Ergebnisse nicht etwaigen Ungenauigkeiten statistischen Sammelns unterworfen sind [56].

Die OZ Gleichung für molekulare Fluide

$$h(1, 2) = g(1, 2) - 1 = c(1, 2) + \rho \int c(1, 3)h(3, 2)d(3) \quad (1.22)$$

$$\text{mit} \quad \alpha \equiv \vec{r}_\alpha, \vec{\Omega}_\alpha, \alpha = 1, 2 \text{ oder } 3$$

teilt die totale Korrelationsfunktion $h(1, 2)$ zwischen Site 1 und Site 2 in einen direkten und einen indirekten Anteil auf. Der direkte Anteil wird durch die direkte Korrelationsfunktion $c(1, 2)$ zwischen den Sites 1 und 2 gegeben. Der indirekte Anteil beschreibt durch Integration über alle Lagen von Site 3 die über dritte Sites vermittelte Korrelation.

Eine Clusterentwicklung mit Hilfe der Graphentheorie [6] führt zu der allgemeinen Darstellung von $g(1, 2)$

$$g(1, 2) = 1 + h(1, 2) = \exp[-\beta U(1, 2)]y(1, 2) \quad (1.23)$$

mit der Background-Korrelationsfunktion

$$y(1, 2) = 1 + N(1, 2) + P(1, 2) + B(1, 2) \quad (1.24)$$

die die Nodal- oder Serien-Graphen $N(1, 2) = h(1, 2) - c(1, 2)$, die Parallelgraphen $P(1, 2)$ und die Brücken- oder elementaren Graphen $B(1, 2)$ enthält. Mit dem Verbundgraphentheorem kann abgeleitet werden [6], dass $\ln[y(1, 2)] = N(1, 2) + B(1, 2)$ ist. Dann gilt eine zu (1.22) äquivalente Darstellung für $g(1, 2)$, die als allgemeine Abschlussrelation der OZ Gleichung angesehen werden kann.

$$g(1, 2) = 1 + h(1, 2) = \exp[-\beta U(1, 2) + N(1, 2) + B(1, 2)] \quad (1.25)$$

Näherungen für die allgemeine Abschlussrelation (1.25) erlauben die iterative Berechnung von $g(1, 2)$ aus der OZ Gleichung (1.22).

So führt zum Beispiel die Näherung $P(1, 2) + B(1, 2) = 0$ zur sogenannten Percus-Yevick Abschlussrelation (PY):

$$1 + h(1, 2) = \exp[-\beta U(1, 2)](1 + N(1, 2)) \quad (1.26)$$

Die Näherung $B(1, 2) = 0$ führt zur sogenannten "Hypernetted Chain Approximation" (HNC Abschlussrelation):

$$1 + h(1, 2) = \exp[-\beta U(1, 2) + N(1, 2)] \quad (1.27)$$

Die von Andersen und Chandler [4] entwickelte SSOZ Integralgleichungsmethode leitet sich von der OZ Integralgleichung (1.22) für molekulare Fluide ab [6, 72, 80]. Intramolekulare Strukturen werden berücksichtigt, indem die Moleküle in Sites mit definierten intramolekularen Site-Site Abständen l_{ij} aufgeteilt werden. Der intermolekulare Site-Site Abstand ist r . Für ein in q Sites aufgeteiltes starres Molekül ist die SSOZ Integralgleichung eine Relation der direkten Korrelationsfunktion $c_{ij}(r)$ und der totalen Korrelationsfunktion $h_{ij}(r) = g_{ij}(r) - 1$ der Sites i und j [51]. Diese Relation beinhaltet einen intramolekularen Strukturfaktor $\omega_{ij}(r)$ mit $1 \leq i, j \leq q$, der von l_{ij} abhängt. Im Fourier-Bessel Raum stellt sich die SSOZ Integralgleichung folgendermassen dar:

$$\tilde{h} = \tilde{\omega} \tilde{c} \tilde{\omega} + \rho \tilde{\omega} \tilde{c} \tilde{h} \quad (1.28)$$

ρ ist die Teilchendichte. Die Matrizen \tilde{h} , \tilde{c} und $\tilde{\omega}$ bestehen aus den Elementen $\tilde{h}_{ij}(k)$, $\tilde{c}_{ij}(k)$ und $\tilde{\omega}_{ij}(k)$. Für die Fourier-Bessel Transformation $\tilde{\omega}_{ij}(k)$ des intramolekularen Strukturfaktors $\omega_{ij}(r)$ gilt

$$\tilde{\omega}_{ij}(k) = \delta_{ij} + (1 - \delta_{ij}) \frac{\sin(kl_{ij})}{kl_{ij}} \quad \text{für} \quad kl_{ij} \neq 0 \quad (1.29)$$

und

$$\tilde{\omega}_{ij}(k) = 1 \quad \text{für} \quad kl_{ij} = 0 \quad (1.30)$$

δ_{ij} ist das Kronecker Symbol mit $\delta_{ij} = 1$ für $i = j$ und $\delta_{ij} = 0$ für $i \neq j$.

Eine der HNC Abschlussrelation (1.27) ähnliche Abschlussrelation für die SSOZ Gleichung ist

$$1 + h_{ij}(r) = \exp[-\beta U_{ij}(r) + h_{ij}(r) - c_{ij}(r)] \quad (1.31)$$

Hier ist zu beachten, dass $c_{ij}(r)$ für unendlich gross werdenden Abstand r nicht, wie aus der Clusterentwicklung in der OZ Integralgleichungstheorie vorgegeben [6], den Wert $-\beta U_{ij}(r)$ erreicht. Dies führt neben dem Ignorieren von Brückengraphen zu einem weiteren Näherungsfehler. Dennoch zeigen Berechnungen mit polaren Molekülen verlässliche Ergebnisse [51].

1.3 Bildung von Potentialmodellen

Die potentielle Energie eines N Teilchensystems $U(\vec{R})$ ist eine Funktion der Koordinaten aller N Teilchen des Systems, wobei die Teilchen Moleküle, Atome oder Atome bzw. Atomgruppen als Bestandteile von Molekülen sein können [36].

$$U(\vec{R}) = U(1, \dots, N) = U_N = U \quad (1.32)$$

U_N besteht aus einer Summe von Termen, die Wechselwirkungsbeiträge durch äussere Felder u_1 , durch Paarwechselwirkungen u_2 , sowie durch Drei- und Mehrfach-Wechselwirkungen u_3, \dots von Teilchen $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ enthalten [36]:

$$U_N = \sum_{\alpha}^N u_1(\alpha) + \sum_{\alpha}^N \sum_{\beta > \alpha}^N u_2(\alpha, \beta) + \sum_{\alpha}^N \sum_{\beta > \alpha}^N \sum_{\gamma > \beta > \alpha}^N u_3(\alpha, \beta, \gamma) + \dots \quad (1.33)$$

Bei den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Systemen mit MC Simulation werden über die Paarwechselwirkungen der Teilchen im System hinausgehende Wechselwirkungen der in (1.33) dargestellten Art der Potentialbeschreibung vernachlässigt, da "die direkte Berücksichtigung von Viel-Teilchen-Wechselwirkungen in einer molekularen Simulation enorme Auswirkungen auf die Rechengeschwindigkeit hat" [36]. Dieser groben Näherung der Paarwechselwirkung in dichten Flüssigkeiten wird durch geeignete Parameterwahl begegnet, die Drei-Teilchen-Effekte in den Paarpotentialen mit erfassen. Das heisst, ohne äussere Felder ergibt sich U_N im Falle der Beschreibung der Teilchenpaare durch den Abstandsvektor der Teilchen $\vec{r}_{\alpha\beta} = \vec{r}_{\alpha} - \vec{r}_{\beta}$ und die Orientierungen $\vec{\Omega}_{\alpha}$ und $\vec{\Omega}_{\beta}$ zu

$$U_N = \sum_{\alpha}^N \sum_{\beta > \alpha}^N u_2(\alpha, \beta) = \sum_{\alpha}^N \sum_{\beta > \alpha}^N u_2(\vec{r}_{\alpha\beta}, \vec{\Omega}_{\alpha}, \vec{\Omega}_{\beta}) \quad (1.34)$$

Bei mehratomigen Molekülen können die Zweiteilchenwechselwirkungen $U_{\alpha\beta}(1, 2)$ zwischen den Molekülen α und β alternativ auch in Site - Site Wechselwirkungspotentiale $U_{ij}(r)$ zerlegt werden, wobei die zwei Sites i und j im Abstand r zueinander liegen und verschiedenen Molekülen angehören.

$$U = \sum_{\alpha, \beta} U_{\alpha\beta}(1, 2) = \sum_{\alpha, \beta} \sum_{i, j} U_{ij}(r) \quad (1.35)$$

In fluiden Systemen muss zwischen kurz- und langreichweitigen Paarwechselwirkungen unterschieden werden. Die folgenden idealisierten Potentialmodelle finden vor allem in grundlegenden Untersuchungen der kurzreichweitigen Paarwechselwirkung ihre Anwendung [65, 36, 3].

Das Hartkugel-Potential $U^{HK}(r)$ [3] mit der harten Abstossungswechselwirkung am Teilchendurchmesser σ :

$$\begin{aligned} U^{HK}(r) &= \infty & \text{für} & \quad r < \sigma \\ U^{HK}(r) &= 0 & \text{für} & \quad r \geq \sigma \end{aligned} \quad (1.36)$$

Das Weichkugel-Potential $U^{WK}(r)$ [3, 39], das die Unstetigkeitsstelle des Hartkugelpotentials "modelliert" und mit den Parametern ν und ε die Stärke der Abstossung bestimmt:

$$U^{WK}(r) = \varepsilon \left(\frac{\sigma}{r} \right)^\nu \quad (1.37)$$

Das Rechteck-Potential (square well potential) $U^{SW}(r)$ [3], das neben der Abstossungs- auch eine Anziehungswechselwirkung der Stärke ε beschreibt:

$$\begin{aligned} U^{SW}(r) &= \infty & \text{für} & \quad r < \sigma_1 \\ U^{SW}(r) &= -\varepsilon & \text{für} & \quad \sigma_1 \leq r < \sigma_2 \\ U^{SW}(r) &= 0 & \text{für} & \quad r \geq \sigma_2 \end{aligned} \quad (1.38)$$

Die nachfolgenden Potentialmodelle beschreiben die kurzreichweitige Paarwechselwirkung auf eine mehr reale Weise. Sie greifen den Potentialverlauf des Rechteckpotentials auf und "modellieren" die dortigen Unstetigkeitsstellen.

Das allgemeine Lennard-Jones-(n,m)-Potential $U^{LJ(n,m)}(r)$ [65, 36] mit dem Abstossungsparameter m und dem Anziehungsparameter n :

$$U^{LJ(n,m)}(r) = \alpha \varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^m - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^n \right] \quad (1.39)$$

mit $m > n$, $\alpha = \frac{1}{m-n} \left(\frac{m}{n} \right)^{\frac{1}{m-n}}$, $U_{min}^{LJ(n,m)} = \varepsilon$, $U^{LJ(n,m)}(\sigma) = 0$.

Und hier für $n = 6$ und $m = 12$ das am häufigsten verwendete Lennard-Jones-(6,12)-Potential mit

$$U^{LJ(6,12)}(r) = U^{LJ}(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1.40)$$

das zur Beschreibung der Paarwechselwirkung zweier Sites i und j folgendermassen lautet:

$$U_{ij}^{LJ}(r) = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^6 \right] \quad (1.41)$$

Weitere Potentialmodelle für kurzreichweitige Paarwechselwirkungen finden sich in der Literatur.

Für langreichweitige Wechselwirkungen kommt das Coulomb-Potential $U_{ij}^C(r)$ zum Einsatz, das die Paarwechselwirkung zweier geladener Sites i und j mit Ladungszahl z_i und z_j beschreibt :

$$U_{ij}^C(r) = \frac{z_i z_j e_0^2}{4\pi \epsilon_0 r} \quad (1.42)$$

Es gilt dann für eine Paarwechselwirkung $U(1,2)$ zweier Moleküle 1 und 2

$$U(1, 2) = \sum_{i,j} U_{ij}(r) = \sum_{i,j} [U_{ij}^{LJ}(r) + U_{ij}^C(r)] \quad (1.43)$$

Oft reicht es aus, die potentielle Energie $U(1, \dots, N)$ eines N Teilchensystems mit Hilfe des Lennard-Jones-(6,12)-Potentials und des Coulomb-Potentials vollständig zu beschreiben. Dann gilt für Moleküle α und β mit Sites i und j

$$U = U(1, \dots, N) = \sum_{\alpha, \beta} \sum_{i,j} U_{ij}(r) = \sum_{\alpha, \beta} \sum_{i,j} \left[4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^6 \right] + \frac{z_i z_j e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \quad (1.44)$$

Die Lennard-Jones Parameter σ_{ii} und ε_{ii} eines Sites i in einem Molekül sind für viele Atome oder Atomgruppen tabellarisch erfasst. Anwendung der Lorentz-Berthelot Kombinationsregel

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_{ii} + \sigma_{jj}) \quad ; \quad \varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj}} \quad (1.45)$$

ermöglicht die Berechnung der gemischten Parameter σ_{ij} und ε_{ij} .

Werden ionische Systeme mit stark vereinfachten Potentialmodellen untersucht, die die Berechnung der DK des Systems nicht zulassen, so müssen die interionischen Wechselwirkungen mit der experimentellen DK des Systems ϵ angesetzt werden [51], und Gleichung (1.42) wird modifiziert zu:

$$U_{ij}^C(r) = \frac{z_i z_j e_0^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r} \quad (1.46)$$

1.3.1 Die Polarisationsenergie

Die Beschreibung einiger Eigenschaften von Vielteilchensystemen, wie zum Beispiel der dielektrischen Eigenschaften, aber auch feiner Unterschiede in der Solvation von Ionen, gelingt nur in grober Näherung mit dem zuvor dargestellten Potentialmodell. Der Aspekt der Polarisierung der Teilchen durch das interne elektrische Feld, der in Vielteilchensystemen eine wichtige Rolle spielt, kann durch die oben aufgestellten Terme nicht adäquat beschrieben werden. Verbesserungen des Potentialmodells können erzielt werden, wenn die verwendeten Potentialparameter im Hinblick auf den Einfluss der induzierten Dipole modifiziert werden oder das Potentialmodell um die Polarisationsenergie U^{POL} erweitert wird.

In der MC Simulation werden auf iterativem Wege die induzierten Dipolmomente ermittelt und die Polarisationsenergie U^{POL} berechnet [25]. Folgende Gleichungen liegen diesem Prozess zugrunde [25]:

$$U^{POL} = U^{dq} + U^{dd} + U^{cre} \quad (1.47)$$

$$U^{POL} = - \sum_{i=1}^N \vec{\mu}_i^{ind} \cdot \vec{E}_i^q - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \vec{\mu}_i^{ind} \cdot \vec{E}_i^d + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \vec{E}_i \cdot \vec{\mu}_i^{ind} \quad (1.48)$$

$$\vec{E}_i = \vec{E}_i^q + \vec{E}_i^d \quad (1.49)$$

$$\begin{aligned} \vec{\mu}_i^{ind} &= \hat{\alpha}_i \cdot \vec{E}_i = \\ &= \hat{\alpha}_i \cdot (\vec{E}_i^q + \vec{E}_i^d) = \\ &= \hat{\alpha}_i \cdot \left(\sum_{j=1, j \neq i}^N \sum_{\beta} \frac{q_{\beta}}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{j\beta,i}^3} \vec{r}_{j\beta,i} + \sum_{j=1, j \neq i}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{ji}^3} \left(\frac{3\vec{r}_{ji} \cdot \vec{\mu}_j^{ind}}{r_{ji}^2} \vec{r}_{ji} - \vec{\mu}_j^{ind} \right) \right) \end{aligned} \quad (1.50)$$

Die Polarisationsenergie U^{POL} (Gleichungen (1.47) und (1.48)) setzt sich additiv zusammen aus der Wechselwirkungsenergie zwischen Ladung und induziertem Dipol U^{dq} , der Wechselwirkungsenergie zwischen induziertem Dipol und induziertem Dipol U^{dd} und der Energie zur Erzeugung eines induzierten Dipols U^{cre} .

In die Berechnung des induzierten Dipols $\vec{\mu}_i^{ind} = \hat{\alpha}_i \cdot \vec{E}_i$ auf einem Molekül i oder des induzierten Dipols auf einem Site i im Molekül (Gleichung (1.50)) gehen der Polarisierbarkeitstensor $\hat{\alpha}_i$ und das elektrische Feld am Ort der Induktion \vec{E}_i ein, wobei \vec{E}_i^q das durch die Ladungen und \vec{E}_i^d das durch die induzierten Dipole auf allen anderen Molekülen ausser i erzeugte elektrische Feld am Ort des induzierten Dipols ist.

In der Summe ergibt sich ein Ansatz für die Wechselwirkungsenergie, der in den MC Simulationen experimentelle Eigenschaften der zu untersuchenden N Teilchensysteme gut wiedergeben kann:

$$U = U^{LJ(6,12)} + U^C + U^{POL} \quad (1.51)$$

1.4 Berechnung von Flüssigkeitseigenschaften

Ausgehend von Paarverteilungsfunktionen $g(r)$ können strukturelle und thermodynamische Eigenschaften von Flüssigkeiten, flüssigen Mischungen und Lösungen im Gleichgewicht berechnet werden. Zusammenhänge zwischen Flüssigkeitsstruktur und thermodynamischen- bzw. dielektrischen Eigenschaften werden erkennbar und Einblicke in Ionensolvatation und Ionenassoziation sind auf mikroskopischer Ebene möglich.

1.4.1 Strukturelle Eigenschaften

Die aus MC Simulationen gewonnenen Center-Center Paarverteilungsfunktionen $g_{\alpha\beta}(r)$ zwischen den Massenmittelpunkten von Molekülen der Sorten α und β , sowie die Site-Site Paarverteilungsfunktionen $g_{ij}(r)$ zwischen den Sites i und j und die molekularen Paarverteilungsfunktionen $g_{\alpha\beta}(\vec{r}_{\alpha\beta}, \vec{\Omega}_{\alpha}, \vec{\Omega}_{\beta})$ geben Einblick in die mikroskopische Struktur von Flüssigkeiten und können mit Paarverteilungsfunktionen, die aus den Strukturfaktoren von Röntgenbeugungs- und Neutronenstreuexperimenten berechnet sind, verglichen werden.

Mit Hilfe der Paarverteilungsfunktionen werden laufende Koordinationszahlen $n_{\alpha\beta}(r)$ berechnet [6], die Auskunft geben über die Anzahl von Teilchen β um ein zentrales Teilchen α . Die Teilchen können sowohl Moleküle, als auch Sites in Molekülen sein. Die laufenden Koordinationszahlen sind wie folgt definiert,

$$n_{\alpha\beta}(r) = 4\pi\rho_{\beta} \int_0^r g_{\alpha\beta}(r') r'^2 dr' \quad (1.52)$$

wobei ρ_{β} die Teilchendichte der Komponente β ist. Mit Gleichung (1.52) erhält man die Solvatationszahl $n_{\alpha\beta}(r_0)$ koordinierter Teilchen β , die ein zentrales Teilchen α in der ersten Solvathülle umgeben. r_0 ist die Position des ersten Minimums der Paarverteilungsfunktion $g_{\alpha\beta}(r)$.

Im Falle von $n_{\alpha\alpha}(r_0) = n_{\alpha}(r_0)$ erhält man relative Koordinationszahlen $\bar{n}_{\alpha}(x_{\alpha})$ der Komponente α im gemischten Lösungsmittel, die das Verhältnis zwischen Solvatationszahl $n_{\alpha}(r_0)$ und Molenbruch x_{α} deutlich machen:

$$\bar{n}_{\alpha}(x_{\alpha}) = \frac{100 n_{\alpha}(x_{\alpha})}{n_{\alpha}(x_{\alpha} = 1)} \quad (1.53)$$

Die laufenden Koordinationszahlen von Kation-Anion $n_{+-}(r)$ sind für 1-1 Elektrolyte wie folgt definiert:

$$n_{+-}(r) = 4\pi\rho_i \int_0^r g_{+-}(r') r'^2 dr' \quad ; \quad \rho_i = \rho_+ = \rho_- \quad (1.54)$$

ρ_i ist die Teilchendichte der Ionen, die im Zusammenhang steht mit der analytischen Konzentration c_{el} des symmetrischen 1-1 Elektrolyts

$$c_{el} = \frac{1000 \rho_i}{N_A} \quad (1.55)$$

Die vom Abstand abhängige mittlere Orientierungskorrelationsfunktion $\langle \cos \theta_{\mu r} \rangle(r_{i\alpha})$ des Winkels zwischen dem Dipolmomentvektor $\vec{\mu}_{\alpha}$ der Lösungsmittelmoleküle α um ein zentrales Ion i und dem Ion-Lösungsmittelmolekül Abstandsvektor $\vec{r}_{i\alpha}$ ist folgendermassen definiert [25, 73],

$$\langle \cos \theta_{\mu r} \rangle(r_{i\alpha}) = \left[\frac{\langle \vec{r}_{i\alpha} \vec{\mu}_\alpha \rangle}{r_{i\alpha} \mu_\alpha} \right] (r_{i\alpha}) \quad (1.56)$$

wobei $\vec{r}_{i\alpha}$ in Richtung des Massenmittelpunktes des Lösungsmittelmoleküls weist. Die vom Abstand abhängige mittlere Orientierungskorrelationsfunktion $\langle \cos \theta_{\mu\mu} \rangle(r_{\alpha\beta})$ von Lösungsmittelmolekülen β um ein zentrales Lösungsmittelmolekül α ergibt sich entsprechend:

$$\langle \cos \theta_{\mu\mu} \rangle(r_{\alpha\beta}) = \left[\frac{\langle \vec{\mu}_\alpha \vec{\mu}_\beta \rangle}{\mu_\alpha \mu_\beta} \right] (r_{\alpha\beta}) \quad (1.57)$$

Mittlere Orientierungskorrelationsfunktionen bieten die Möglichkeit, Solvathüllen zu identifizieren und Einblick in ihre Strukturen zu erhalten.

1.4.2 Thermodynamische Eigenschaften

Die MC Simulation ermöglicht, ausgehend von der Inneren Exzessenergie U^{ex} eines Systems, die Berechnung thermodynamischer Größen im kanonischen NVT Ensemble mit Hilfe der Paarverteilungsfunktionen.

Zur näherungsweise Berechnung der molaren Verdampfungsenthalpie ΔH_{vap} einer reinen Flüssigkeit reicht die Kenntnis der in der MC Simulation ermittelten Inneren Exzessenergie aus [46, 25]:

$$\Delta H_{vap} \approx -U^{ex} + RT \quad (1.58)$$

ΔH_{vap} kann mit experimentellen Werten verglichen werden.

Die Solvatationsenergie zwischen einem Ion oder Molekül i und dem Lösungsmittel $solv$ kann folgendermassen berechnet werden [26, 25]:

$$\langle U_i^{solv} \rangle = 4\pi \rho_{solv} \int_0^\infty g_{i solv}(r) \langle U_{i solv}(r) \rangle r^2 dr \quad (1.59)$$

$\langle U_{i solv}(r) \rangle$ ist die mittlere potentielle Energie für ein Ion oder Molekül i und ein Lösungsmittelmolekül $solv$ in Abhängigkeit vom Abstand r der Massenmittelpunkte dieser beiden Teilchen.

Bei Temperatur T und vorgegebenem Volumen V leitet sich das vom Abstand abhängige Potential der mittleren Kraft $W_{ij}(r)$ zwischen zwei Ionen i und j von der mittleren Kraft in einem N Teilchensystem mit der potentiellen Energie $U_N(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ ab [6]. Mit Hilfe der Paarverteilungsfunktion $g_{ij}(r)$ ist es wie folgt definiert:

$$W_{ij}(r) = -k_B T \ln[g_{ij}(r)] \quad (1.60)$$

$W_{ij}(r)$ gibt Auskunft über die mittlere Kraft zwischen zwei Ionen in der verdünnten Lösung.

1.4.3 Dielektrische Eigenschaften

Ein Dielektrikum ist ein Medium, das die Elektrizität nicht leitet. Jedoch bewirkt eine angelegte Spannung die Polarisierung des Dielektrikums. Verschiebung der Ladungen durch Verschiebung der Elektronen und Ausrichtung der Moleküle im Medium finden statt. In einem zuvor dipolfreien Medium werden Dipole induziert, permanente Dipole richten sich aus [63]. Ein Dipol in einem homogenen dielektrischen Medium polarisiert seine Umgebung, die umgekehrt an der Stelle des Dipols ein elektrisches Feld produziert [6]. Die (relative) Dielektrizitätskonstante (DK) ϵ ist ein Mass für diese Stoffeigenschaft. ϵ ist zu verstehen als relativ zu ϵ_0 , der DK des Vakuums.

In der Monte Carlo Simulation fluider Systeme mit periodischen Randbedingungen und Ewaldsummation ist es möglich, die experimentelle DK durch Berechnungen gut wiederzugeben. Die im System berechnete DK ist ein Mass für die Güte des gewählten Potentialmodells und notwendig für die richtige Beschreibung von Ionensolvatationen und Ionenassoziationen in elektrolythaltigen Systemen.

In den MC Simulationen der vorliegenden Arbeit kommen drei verschiedene Methoden zur Anwendung, um die DK eines Systems zu ermitteln.

1. Methode: DK Bestimmung mittels der Berechnung des totalen Dipolmomentes

Die Kirkwoodformel (1.61) beschreibt den Zusammenhang zwischen reduzierter Dipoldichte y_D , Kirkwoodfaktor g_K und DK ϵ eines fluiden N Teilchensystems [60, 37, 25].

$$\frac{(2\epsilon + 1)(\epsilon - 1)}{\epsilon} = y_D g_K \quad (1.61)$$

Besteht das System aus einer Mischung von i Teilchensorten mit $N = \sum_i N_i$, so stellt sich die reduzierte Dipoldichte y_D wie folgt dar [78]:

$$y_D = \sum_i y_{D,i} = \sum_i \frac{\rho x_i \mu_i^2}{\epsilon_0 k_B T} = \frac{\rho \mu^2}{\epsilon_0 k_B T} \quad (1.62)$$

mit der Teilchendichte

$$\rho = \sum_i \rho_i = \sum_i \frac{N_i}{V} = \frac{N}{V} \quad (1.63)$$

sowie mit dem mittleren Dipolquadrat

$$\mu^2 = \sum_i x_i \mu_i^2 \quad (1.64)$$

und dem Molenbruch $x_i = \frac{N_i}{N}$ der Teilchensorte i . In die reduzierte Dipoldichte $y_{D,i}$ der Teilchensorte i geht mit

$$\mu_i^2 = |\vec{\mu}_i|^2 \quad \text{und} \quad \vec{\mu}_i = \vec{l}_i q_i^+ \quad (1.65)$$

der Dipolvektor $\vec{\mu}_i$ eines Teilchens der Sorte i ein. \vec{l}_i ist der in Richtung positiver Ladung q_i^+ weisende Abstandsvektor zwischen positiver und negativer (Partial)ladung im Molekül.

Der Kirkwoodfaktor g_K ist über das mittlere Quadrat des totalen Dipolmoments des Systems definiert:

$$g_K = \frac{\langle |\vec{M}|^2 \rangle}{N \mu^2} \quad (1.66)$$

Für das totale Dipolmoment des N Teilchensystems gilt für eine Teilchensorte Gleichung (1.67), für zwei Teilchensorten Gleichung (1.68) und für i Teilchensorten Gleichung (1.69) [73, 78].

$$\vec{M} = \sum_{\alpha=1}^N \vec{\mu}_{\alpha} \quad (1.67)$$

$$\vec{M} = \sum_{\alpha=1}^{N_1} \vec{\mu}_{1,\alpha} + \sum_{\alpha=1}^{N_2} \vec{\mu}_{2,\alpha} \quad (1.68)$$

$$\vec{M} = \sum_i \sum_{\alpha=1}^{N_i} \vec{\mu}_{i,\alpha} \quad (1.69)$$

Für das mittlere Quadrat des totalen Dipolmoments gilt für eine Teilchensorte Gleichung (1.70), für zwei Teilchensorten Gleichung (1.71) und für i Teilchensorten Gleichung (1.72) [73, 78].

$$\langle |\vec{M}|^2 \rangle = \langle |\vec{M} \vec{M}| \rangle = \left\langle \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta=1}^N (\vec{\mu}_{\alpha} \vec{\mu}_{\beta}) \right\rangle \quad (1.70)$$

$$\langle |\vec{M}|^2 \rangle = \langle |\vec{M}_1 + \vec{M}_2|^2 \rangle = \left\langle \sum_{\alpha=1}^{N_1} \sum_{\beta=1}^{N_1} (\vec{\mu}_{1,\alpha} \vec{\mu}_{1,\beta}) + 2 \sum_{\alpha=1}^{N_1} \sum_{\beta=1}^{N_2} (\vec{\mu}_{1,\alpha} \vec{\mu}_{2,\beta}) + \sum_{\alpha=1}^{N_2} \sum_{\beta=1}^{N_2} (\vec{\mu}_{2,\alpha} \vec{\mu}_{2,\beta}) \right\rangle \quad (1.71)$$

$$\langle |\vec{M}|^2 \rangle = \left\langle \sum_i \sum_j \sum_{\alpha=1}^{N_i} \sum_{\beta=1}^{N_j} (\vec{\mu}_{i,\alpha} \vec{\mu}_{j,\beta}) \right\rangle \quad (1.72)$$

2. Methode: DK Bestimmung mittels Wellenvektorabhängigkeit

Die Suszeptibilität $\chi^0(\vec{r}, t)$ beschreibt in Abhängigkeit von Ort und Zeit die Polarisation eines Systems in Anwesenheit eines äusseren Feldes. Die "Lineare Antwort Theorie" stellt

zwischen der Fourier-Laplace Transformation der Suszeptibilität $\chi^0(\vec{k}, \omega)$ und der vom Wellenvektor \vec{k} und von der Frequenz ω abhängigen Dielektrizitätskonstanten $\epsilon(\vec{k}, \omega)$ folgende Beziehung her [60, 25]:

$$\chi^0(\vec{k}, \omega) = \epsilon(\vec{k}, \omega) - I \quad \text{mit der Einheitsmatrix } I \quad (1.73)$$

Die Suszeptibilität $\chi^0(\vec{k}, \omega)$ kann zerlegt werden in eine longitudinale Komponente $\chi_L^0(\vec{k}, \omega)$, parallel zur Richtung des Wellenvektors, und eine transversale Komponente $\chi_T^0(\vec{k}, \omega)$, senkrecht zur Richtung des Wellenvektors [28, 76].

Für ein unendlich ausgedehntes Ein-Sorten-System mit kubischer oder kugelförmiger Symmetrie wurden folgende Zusammenhänge mit der longitudinalen Komponente $\epsilon_L(\vec{k}, \omega)$ und der transversalen Komponenten $\epsilon_T(\vec{k}, \omega)$ der Dielektrizitätskonstanten $\epsilon(\vec{k}, \omega)$ gezeigt [60]:

$$\chi_L^0(\vec{k}, \omega) = \frac{\epsilon_L(\vec{k}, \omega) - \epsilon(\infty)}{\epsilon_L(\vec{k}, \omega) \epsilon(\infty)} \quad (1.74)$$

und

$$\chi_T^0(\vec{k}, \omega) = 2 (\epsilon_T(\vec{k}, \omega) - \epsilon(\infty)) \quad (1.75)$$

$\epsilon(\infty)$ ist die DK bei optischen Frequenzen, wobei für ein System starrer nicht polarisierbarer Moleküle $\epsilon(\infty) = 1$ gilt [76].

Die "Lineare Antwort Theorie" verknüpft die Suszeptibilität $\chi^0(\vec{k}, \omega)$ mit der Fourier Transformation $M(\vec{k}, t)$ des totalen Dipolmoments dieses Systems, wobei auch das vom Wellenvektor \vec{k} abhängige totale Dipolmoment $M(\vec{k}, t)$ in eine longitudinale und in eine transversale Komponente aufgespalten wird. Im Grenzfall $\omega \rightarrow 0$ gilt mit der Dipoldichte y_D (Gleichung (1.62)) und mit $|M_A(\vec{k})|^2 \in \mathbf{R}$ ($A = L$ oder $A = T$) [28]:

$$\chi_L^0(k) = y_D \frac{\langle |M_L(\vec{k})|^2 \rangle}{N\mu^2} \quad (1.76)$$

und

$$\chi_T^0(k) = y_D \frac{\langle |M_T(\vec{k})|^2 \rangle}{2N\mu^2} \quad (1.77)$$

daraus folgt:

$$\frac{\epsilon_L(k) - 1}{\epsilon_L(k)} = y_D \frac{\langle |M_L(\vec{k})|^2 \rangle}{N\mu^2} \quad (1.78)$$

$$\epsilon_T(k) - 1 = y_D \frac{\langle |M_T(\vec{k})|^2 \rangle}{2N\mu^2} \quad (1.79)$$

Da nur für endliche Wellenlängen $\epsilon_L(k)$ und $\epsilon_T(k)$ verschieden sind [25], folgt schliesslich die statische Dielektrizitätskonstante ϵ mit:

$$\lim_{k \rightarrow 0} \epsilon_L(k) = \lim_{k \rightarrow 0} \epsilon_T(k) = \epsilon \quad (1.80)$$

Im Rahmen der MC Simulationen werden Gleichung (1.78) und Gleichung (1.79), wie im folgenden Unterkapitel dargelegt, mit Hilfe der totalen Paarkorrelationsfunktion $h(1, 2)$ berechnet [25]. Die Grenzwertbildung $k \rightarrow 0$ in Gleichung (1.80) wird durch Berechnungen bei kleinen Werten von k und Extrapolation in Richtung $k = 0$ ausgeführt, da der kleinste Wert für k durch die Boxlänge der Simulationsbox vorgegeben immer grösser als Null ist.

3. Methode: DK Bestimmung mittels der Entwicklung der totalen Paarkorrelationsfunktion

Ausgangspunkt ist die Entwicklung der totalen Paarkorrelationsfunktion $h(1, 2) = g(1, 2) - 1$ in eine Reihe nach Rotationsinvarianten $\Phi_{\mu\nu}^{mnl}(1, 2)$ für ein Ein-Sorten-System [73]

$$h(1, 2) = \sum_{\mu} \sum_{\nu} \sum_m \sum_n \sum_l h_{\mu\nu}^{mnl}(r) \Phi_{\mu\nu}^{mnl}(1, 2) \quad (1.81)$$

mit

$$\Phi_{\mu\nu}^{mnl}(1, 2) = \Phi_{\mu\nu}^{mnl}(\vec{\Omega}_1, \vec{\Omega}_2, \vec{\omega}_{12}) \quad (1.82)$$

sowie mit den Orientierungen $\vec{\Omega}_i$ der Teilchen $i = 1$ und $i = 2$ und der Orientierung $\vec{\omega}_{12}$ des Abstandsvektors \vec{r}_{12} zwischen den Massenmittelpunkten der Teilchen. Die Orientierungskorrelation der Teilchen 1 und 2 wird durch die Orientierungskorrelation der zentralen Dipolvektoren dieser Teilchen ausgedrückt. Hierfür kann ebenfalls eine rotationsinvariante Form angegeben werden [73]. Werden die Orientierungen der Teilchen 1 und 2 durch die Orientierungen $\vec{u}_i = \mu_i(\vec{\Omega}_i)$ ihrer Dipolvektoren ausgedrückt, so reduziert sich Gleichung (1.81) und man erhält [28]

$$h(1, 2) = \sum_m \sum_n \sum_l h^{mnl}(r) \Phi^{mnl}(1, 2) \quad (1.83)$$

mit

$$\Phi^{mnl}(1, 2) = \Phi^{mnl}(\vec{u}_1, \vec{u}_2, \vec{\omega}_{12}) \quad (1.84)$$

Die Projektionen $h^{mnl}(r) = h^{110}(r)$ und $h^{mnl}(r) = h^{112}(r)$ der totalen Paarkorrelationsfunktion $h(1, 2)$ werden auf diese Weise beschrieben durch [78]:

$$h^{110}(r) = \frac{3}{(8\pi^2)^2} \int (\vec{u}_1 \vec{u}_2) h(1, 2) d\vec{\Omega}_1 d\vec{\Omega}_2 \quad (1.85)$$

$$h^{112}(r) = \frac{3}{2(8\pi^2)^2} \int [3(\vec{u}_1 \vec{r})(\vec{u}_1 \vec{r}) - (\vec{u}_1 \vec{u}_2)] h(1, 2) d\vec{\Omega}_1 d\vec{\Omega}_2 \quad (1.86)$$

Die entsprechenden Fourier-Hankel Transformationen $\tilde{h}^{110}(k)$ und $\tilde{h}^{112}(k)$ ergeben sich mit der sphärischen Besselfunktion j_l der Ordnung l aus [28, 78]:

$$h^{11l}(k) = 4\pi i^l \int_0^\infty r^2 j_l(kr) h^{11l}(r) dr \quad (1.87)$$

Die Gleichungen (1.78) und (1.79) werden mit $\tilde{h}^{110}(k)$, $\tilde{h}^{112}(k)$, der Dipoldichte y_D (Gleichung (1.62)) und der Teilchendichte ρ wie folgt ausgedrückt [78]:

$$\frac{\epsilon_L(k) - 1}{\epsilon_L(k)} = \frac{y_D}{3} \left(1 + \frac{\rho}{3} [2\tilde{h}^{112}(k) + \tilde{h}^{110}(k)] \right) \quad (1.88)$$

$$\epsilon_T(k) - 1 = \frac{y_D}{3} \left(1 + \frac{\rho}{3} [\tilde{h}^{110}(k) - \tilde{h}^{112}(k)] \right) \quad (1.89)$$

Äquivalenzumformungen von (1.88) und (1.89) [78]:

$$\frac{\epsilon_L(k) - 1}{\epsilon_L(k)} + 2(\epsilon_T(k) - 1) = \frac{y_D}{3} (3 + \rho \tilde{h}^{110}(k)) \quad (1.90)$$

und Grenzwertbetrachtung für $k \rightarrow 0$ führen mit Gleichung (1.61) zu einem Ausdruck für den Kirkwoodfaktor g_K :

$$\frac{(2\epsilon + 1)(\epsilon - 1)}{\epsilon} = y_D \left(1 + \frac{\rho}{3} \tilde{h}^{110}(0) \right) \quad (1.91)$$

$$g_K = 1 + \frac{\rho}{3} \tilde{h}^{110}(0) \quad (1.92)$$

Transformation mit Gleichung (1.87) in den r-Raum ergibt:

$$g_K = 1 + \frac{4\pi\rho}{3} \int_0^\infty r^2 h^{110}(r) dr \quad (1.93)$$

Im Idealfall sind die mit den Gleichungen (1.61), (1.92) und (1.93) berechneten Werte für die statische Dielektrizitätskonstante (DK) gleich.

Kapitel 2

Potentialmodelle für 1,4-Dioxan und für Wasser

MC Simulationen machen es erforderlich, dass die zu simulierenden molekularen Systeme mit Hilfe experimenteller Daten und Daten aus "ab initio" Berechnungen erstellt werden. Vorgabe in dieser Arbeit ist das NVT Ensemble unter Standardbedingungen. Aus diesem Grunde ist die Temperatur mit $T = 298.15\text{ K}$ eine direkte Eingabegrösse. Der Druck $p = 101325\text{ Pa}$ stellt sich in der Equilibrierungsphase aufgrund der Teilchenzahl N und des Boxvolumens V ein.

Die Geometrie der Moleküle, sowie Partialladungen, Dipolmoment und Polarisierbarkeit sind über "ab initio" Berechnungen zugänglich.

Die Lennard-Jones (LJ) Parameter der Molekül-Sites, die Molare Masse des Moleküls und die Dichte des Systems sind der Literatur entnommen. Das Dipolmoment und die Molare Masse eines Moleküls dienen beim Start der Simulation auch als Testgrössen für die richtige Einpassung in die Koordinaten der Simulationsbox, wobei das Molekül mit seinem Massenschwerpunkt in den Koordinatenursprung zu legen ist.

Die Angabe von Schmelzpunkt und Siedepunkt ist notwendig, wenn vergleichende Interpretationen von Paarverteilungsfunktionen im Kristallgitter bzw. im Gas durchgeführt werden.

Experimentelle Werte der Inneren Exzessenergie U^{ex} , der Exzessenthalpie H^{ex} und der Dielektrizitätskonstanten ϵ werden bei der Durchführung von MC Simulationen im NVT Ensemble mit gut gewählten Potentialmodellen wiedergegeben. Oft sind lange Simulationsläufe erforderlich, um konstante Mittelwerte zu erhalten. Genügend gross gewählte Simulationsboxen, in denen die Potentiale genügend vieler Teilchen ohne Wechselwirkung mit Ebenbildteilchen abklingen können, gewährleisten die Bildung von mit experimentellen Daten vergleichbaren Mittelwerten.

2.1 Potentialmodell für 1,4-Dioxan

Die molekulare Struktur eines 1,4-Dioxan Moleküls wurde mit Hilfe von "ab initio" Berechnungen mit dem Programm GAUSSIAN98 [30] untersucht. Ergebnisse waren mehrere Gleichgewichtsstrukturen mit ähnlichen Energien, die eine sesselförmige ("chair") und eine wannenförmige ("twisted boat") Struktur als Gleichgewichtskonfigurationen bei Energieminima zeigten. Ähnliche Berechnungen wurden in [18] dargestellt. Ergebnisse dieser Berechnungen sind intramolekulare Abstände, Winkel und Elektronendichteverteilungen, von denen Partialladungen nach dem Mulliken Schema oder dem Merz-Kollmann-Singh Schema abgeleitet werden konnten. Es fällt auf, dass die Mulliken Partialladungen durchweg höher sind, als die Merz-Kollmann Partialladungen.

Um ein Wechselwirkungspotential für 1,4-Dioxan zu konstruieren, wurden "ab initio" Berechnungen mit kleinen Ensembles von zwei bis vier Molekülen, wie zwei 1,4-Dioxan Molekülen oder einem 1,4-Dioxan Molekül und drei Wasser Molekülen durchgeführt. Zur Anwendung kamen die "RHF/6-31+G(d,p) Modell Chemie" und dazugehörige Basissets des Programms GAUSSIAN98. Gleichgewichtskonfigurationen solcher Molekülensembles sind in Abb. (2.1) zu sehen. Einzelmolekülberechnungen führten zu Daten für die molekulare anisotrope Polarisierbarkeit.

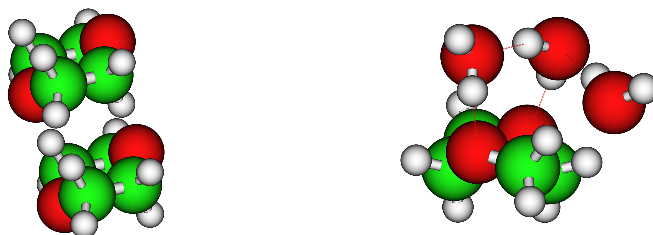


Abbildung 2.1: Mit GAUSSIAN98 (RHF/6-31+G(d,p)) ermittelte Gleichgewichtskonfigurationen, links von zwei 1,4-Dioxan Molekülen und rechts von einem 1,4-Dioxan Molekül und drei Wasser Molekülen. (O-Site rot, C-Site grün, H-Site weiss).

Die GAUSSIAN98 Berechnungen ergeben eine symmetrische Ladungsverteilung für die sesselförmige Konformation mit Ladungen, die geringfügig höher sind als jene, die in [32] in MD Simulationen verwendet wurden. Für die unsymmetrische wannenförmige Gleichgewichtsstruktur findet sich keine Symmetrie in der Verteilung der Partialladungen.

Die CH_2 -Gruppe im 1,4-Dioxan Molekül wird im sesselförmigen 6-Site Modell *DXC* sowie im wannenförmigen 6-Site Modell *DXT* wie ein C-Site behandelt. Als kurzreichweitige Wechselwirkungsparameter σ_{ii} und ε_{ii} werden die "optimized parameters for liquid simulation" (OPLS Parameter), die von Jorgensen und seinen Mitarbeitern für Alkylether entwickelt wurden [14], in das Lennard-Jones-(6,12)-Potential (1.41) und die Lorentz-Berthelot

Tabelle 2.1: Potentialparameter für 1,4-Dioxan bei 298.15 K : intramolekulare Abstände r und Winkel a , Merz-Kollmann Partialladungen (Mulliken Partialladungen) q , molekulare anisotrope Polarisierbarkeit α , Dipolmoment μ und intermolekulare LJ Parameter σ und (ε/k_B) . Das C-Site entspricht einer CH_2 -Gruppe.

	sesselförmiges 1,4-Dioxan (DXC)	wannenförmiges 1,4-Dioxan (DXT)
$r(OO)/\text{\AA}$	2.8	2.6
$r(OC)/\text{\AA}$	1.4	1.4
$r(OC)/\text{\AA}$	2.4	2.4
$r(CC)/\text{\AA}$	1.5	1.5
$r(CC)/\text{\AA}$	2.4	2.4
$r(CC)/\text{\AA}$	2.8	2.7
$a(COC)/^\circ$	111.71	112.73
$a(COC)/^\circ$	111.71	115.26
$a(CCO)/^\circ$	109.20	110.51
$a(CCO)/^\circ$	109.20	109.34
$a(CCO)/^\circ$	109.20	110.68
$a(CCO)/^\circ$	109.20	107.70
$q(O)/e_0$	-0.46 (-0.63)	-0.49 (-0.63)
$q(O)/e_0$	-0.46 (-0.63)	-0.47 (-0.63)
$q(C)/e_0$	0.23 (0.32)	0.24 (0.32)
$q(C)/e_0$	0.23 (0.32)	0.26 (0.32)
$q(C)/e_0$	0.23 (0.32)	0.26 (0.32)
$q(C)/e_0$	0.23 (0.32)	0.20 (0.32)
$\alpha_{xx}/\text{\AA}^3$	5.55	6.69
$\alpha_{yy}/\text{\AA}^3$	5.74	5.71
$\alpha_{zz}/\text{\AA}^3$	7.04	5.55
μ/D	0.0 (0.0)	2.43 (3.12)
$\sigma(OO)/\text{\AA}$	3.0	3.0
$\sigma(OC)/\text{\AA}$	3.4	3.4
$\sigma(CC)/\text{\AA}$	3.8	3.8
$(\varepsilon/k_B)(OO)/\text{K}$	85.5	85.5
$(\varepsilon/k_B)(OC)/\text{K}$	71.3	71.3
$(\varepsilon/k_B)(CC)/\text{K}$	59.4	59.4

Kombinationsregel (1.45) eingesetzt. Diese OPLS Parameter wurden ausserdem in Berechnungen der Struktur flüssigen Tetrahydrofurans [25, 74, 52] und in MD Simulationen von 1,4- und 1,3-Dioxan Systemen [32] verwendet.

Drei verschiedene Potentialmodelle für sesselförmiges 14-Site 1,4-Dioxan wurden erstellt, um in MC Simulationen den Einfluss der H-Sites zu ergründen. Das 14-Site Modell *DXC14* unterscheidet sich vom 6-Site Modell *DXC* nur durch die Ortskoordinaten der H-Sites. Diese tragen weder Partialladungen noch LJ Parameter. Im 14-Site Modell *DXCmLH* tragen die H-Sites die mit GAUSSIAN98 berechneten Merz-Kollmann Partialladungen, jedoch keine LJ Parameter. Im 14-Site Modell *DXCmLHlj* tragen die H-Sites schliesslich LJ Parameter, die in einer ersten Näherung identisch sind mit den LJ Parametern des an die CO-Gruppe gebundenen H-Sites des Formamids, N-Methylformamids bzw. Dimethylformamids [25].

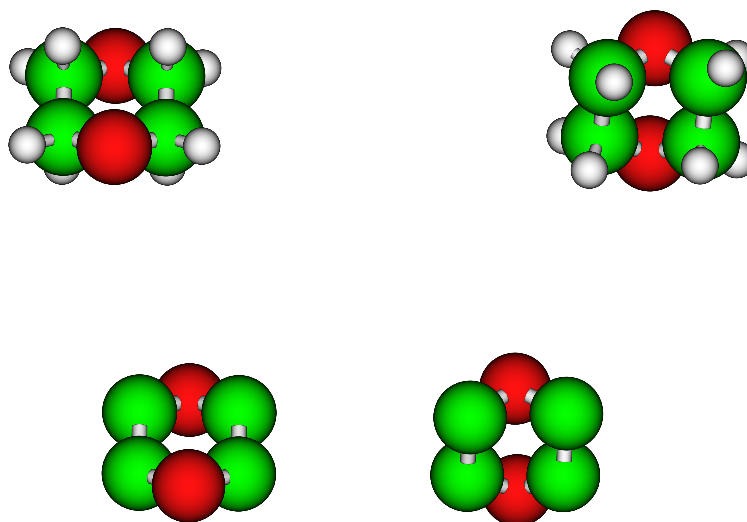


Abbildung 2.2: Räumliche Darstellungen verschiedener Modelle von 1,4-Dioxan Molekülen: sesselförmiges 14-Site 1,4-Dioxan (oben links), sesselförmiges 6-Site 1,4-Dioxan (unten links), wannenförmiges 14-Site 1,4-Dioxan (oben rechts), wannenförmiges 6-Site 1,4-Dioxan (unten rechts). (O-Site rot, C-Site grün, H-Site weiss).

Darstellungen von 6-Site- und 14-Site 1,4-Dioxan Molekülen sind in Abb. (2.2) zu sehen. Die Struktur- und Wechselwirkungsparameter von 6-Site 1,4-Dioxan Molekülen sind in Tabelle (2.1) zusammengefasst. Die für 14-Site 1,4-Dioxan Moleküle zusätzlich erforderlichen Parameter sind in Tabelle (2.2) aufgelistet. Die experimentellen Daten für 1,4-Dioxan unter Standardbedingungen in Tabelle (2.3) entstammen der Literatur.

Tabelle 2.2: Potentialparameter für sesselförmiges 1,4-Dioxan (14-Site) bei 298.15 K: Intramolekulare Abstände r und Winkel a , Merz-Kollmann Partialladungen q und intermolekulare LJ Parameter σ und (ε/k_B) .

	DXC14	DXC14mLH	DXC14mLHlj
$r(\text{CH})/\text{\AA}$	1.1	1.1	1.1
$a(\text{HCH})/^\circ$	109.0	109.0	109.0
$a(\text{CCH})/^\circ$	110.0	110.0	110.0
$a(\text{OCH})/^\circ$	94.0	94.0	94.0
$a(\text{OCH})/^\circ$	107.0	107.0	107.0
$q(\text{O})/e_0$	-0.46	-0.46	-0.46
$q(\text{C})/e_0$	0.23	0.08	0.08
$q(\text{H})/e_0$	0.0	0.080	0.080
$q(\text{H})/e_0$	0.0	0.068	0.068
$q(\text{H})/e_0$	0.0	0.087	0.087
$q(\text{H})/e_0$	0.0	0.075	0.075
$\sigma(\text{OO})/\text{\AA}$	3.0	3.0	3.0
$\sigma(\text{CC})/\text{\AA}$	3.8	3.8	3.8
$\sigma(\text{HH})/\text{\AA}$	0.0	0.0	2.55
$(\varepsilon/k_B)(\text{OO})/\text{K}$	85.5	85.5	85.5
$(\varepsilon/k_B)(\text{CC})/\text{K}$	59.4	59.4	59.4
$(\varepsilon/k_B)(\text{HH})/\text{K}$	0.0	0.0	11.1

Tabelle 2.3: Literaturdaten für 1,4-Dioxan [43, 86, 80]: Molare Masse, Schmelzpunkt, Siedepunkt, DK bei 298.15 K, Dichte bei 298.15 K, Molekulare anisotrope Polarisierbarkeit, innere Exzessenergie U^{ex} , Exzessenthalpie H^{ex} .

Molare Masse	88.052 g/mol
Schmelzpunkt	284.95 K
Siedepunkt	374.47 K
DK bei 298.15 K	2.21
Dichte bei 298.15 K	1.028 g/cm ³
Molekulare anisotrope Polarisierbarkeit $\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$	9.4 Å ³ , 9.4 Å ³ , 7.0 Å ³
U^{ex}	-31.63 (-33.11) kJ/mol
H^{ex}	-34.10 (-35.59) kJ/mol

2.2 Potentialmodelle für Wasser

Zur Anwendung kommen folgende in Tabelle (2.4) zusammengestellte Potentialmodelle für Wasser unter Standardbedingungen: Die Potentialmodelle *SPC* und *SPC/E* von Berendsen et al. [8, 7], das von Hirata et al. für Integralgleichungsmethoden modifizierte *SPC* Potentialmodell [66], hier *SPCmod* genannt, und drei in unserem Arbeitskreis erstellte Potentialmodelle für Wasser: *AW*, ein älteres Arbeitskreismodell, *AWdiss*, das Potentialmodell aus [80] und *AWdissmod*, ein modifiziertes *AWdiss*. Bei allen Modellen handelt es sich um effektive Paarpotentialmodelle für flüssiges Wasser, die gemittelte Effekte der Polarisierung mit einschliessen.

Das *SPC* Potentialmodell des Wassers wurde von Berendsen und seinen Mitarbeitern aus MD Simulationen abgeleitet, in denen die Partialladung des H-Sites, q_H , und der B -Parameter, $B^{12} = 4\epsilon\sigma^{12}$, der Lennard-Jones Wechselwirkung (1.40) des O-Sites so variiert wurden, dass die experimentelle Dichte und die experimentelle Verdampfungsenergie wiedergegeben werden konnten. Sie stellten fest, dass die Bildungsenergie eines induzierten Dipolmoments, die bei polarisierbaren Potentialmodellen inhärent vorhanden ist [7], in das effektive *SPC* Paarpotentialmodell explizit mit eingerechnet werden muss. Dies führte zu einer Reparametrisierung von q_H und B und ergab das *SPC/E* Paarpotentialmodell.

Das *SPC/E* Potentialmodell wird vorrangig zur Simulation von Wasser verwendet, da es sich in der Simulation fluider Systeme bewährt hat [25]. Soll jedoch die Polarisierbarkeit der Moleküle explizit berücksichtigt werden, so ist es aufgrund seines effektiven Potentials ungeeignet.

In dieser Arbeit werden im 8. Kapitel Untersuchungen mit polarisierbaren Ionen in 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen durchgeführt. Um ionenspezifisches Verhalten zu testen werden zusätzlich Untersuchungen unter Verzicht auf die Lennard-Jones Anziehung vorgenommen. Dafür ist ein starres 3-Site WassermodeLL notwendig, das polarisierbar sein soll. Ein definitiv polarisierbares Modell, das an experimentellen Daten gefittet ist, darf es jedoch nicht sein, da dieses keinen Spielraum für Potentialveränderungen bietet. Die von Guillot [35] gesichteten Potentialmodelle für Wasser werden eingeteilt in starre-, flexible- und polarisierbare Modelle. Unter den starren 3-Site Modellen ist aus oben genannten Gründen das polarisierbare *SPCP* Potentialmodell von Ahlström [1] ungeeignet, das *SPC* Potentialmodell von Berendsen [7] hingegen bietet Raum für Potentialveränderungen und wird daher in einer ersten Näherung verwendet.

Für die Anwendung von Integralgleichungsmethoden sind *SPC/E* und *SPC* aufgrund ihrer LJ Parameter $\sigma_{HH} = 0.0 \text{ \AA}$ und $\epsilon_{HH}/k_B = 0.0 \text{ K}$ ungeeignet. Hier wird dann das *SPCmod* bzw. das *AWdiss* verwendet.

Mit *AW*, als noch nicht optimiertem Vorläufer von *AWdiss*, wird getestet, ob die Anwendung bzw. Nichtanwendung der Regeln von Lorentz-Berthelot (1.45) zu Unterschieden in den Simulationsergebnissen führt. *AWdiss* wird eingesetzt, um die Ionensolvatation in polaren Lösungsmitteln zu untersuchen.

Hinsichtlich der offen tetraedrischen Struktur von Wasser wurde *AWdiss* für MC Simula-

Tabelle 2.4: Potentialparameter für Wasser: Teilchendichte d , intramolekulare Abstände r und Winkel a , Partialladungen q , molekulare Polarisierbarkeit α , Dipolmoment μ und intermolekulare LJ Parameter σ und (ε/k_B) ((*)) ohne Lorentz-Berthelot Kombinationsregel).

	SPC/E	SPC	SPCmod	AW	AWdiss	AWdissmod
$d/\text{\AA}^3$	0.033328	0.033328	0.033328	0.033328	0.033684	0.033684
$r(\text{OH})/\text{\AA}$	1.0	1.0	1.0	0.942	0.943	0.943
$r(\text{HH})/\text{\AA}$	1.633	1.633	1.633	1.538	1.538	1.538
$a(\text{HOH})/^\circ$	109.47	109.47	109.47	109.40	109.3	109.3
$q(\text{O})/e_0$	-0.8476	-0.82	-0.82	-0.72	-0.712	-0.756
$q(\text{H})/e_0$	0.4238	0.41	0.41	0.36	0.356	0.378
$\alpha/\text{\AA}^3$	–	1.44	–	–	–	–
μ/D	2.35	2.27	2.27	1.88	1.87	1.98
$\sigma(\text{OO})/\text{\AA}$	3.166	3.166	3.166	2.86	2.864	3.1
$\sigma(\text{OH})/\text{\AA}$	1.583	1.583	1.783	1.67*	1.659 (1.67*)	1.78
$\sigma(\text{HH})/\text{\AA}$	0.0	0.0	0.4	0.42	0.454	0.454
$(\varepsilon/k_B)(\text{OO})/\text{K}$	78.199	78.199	78.051	113.152	113.016	50.016
$(\varepsilon/k_B)(\text{OH})/\text{K}$	0.0	0.0	82.934	81.990*	63.886 (81.989*)	42.500
$(\varepsilon/k_B)(\text{HH})/\text{K}$	0.0	0.0	88.122	35.997	36.114	36.114

tionen unter mässiger Erhöhung des Dipolmoments zu *AWdissmod* optimiert. Dies führte zu einer Veränderung der LJ Parameter und der Partialladungen. Die innere Exzessenergie U^{ex} änderte sich geringfügig. U^{ex} von *AWdiss* beträgt -33.7 kJ/mol, und U^{ex} von *AWdissmod* beträgt -31.7 kJ/mol. Ein Vergleich der Koordinationszahlen von Wasser in der ersten Solvathülle eines Wassermoleküls, gewonnen aus MC Simulationen reinen flüssigen Wassers, zeigt, dass die Koordinationszahl bei *SPC/E* 3.9, bei *SPCmod* 4.5, bei *AW* 5.2, bei *AWdiss* 4.6 und bei *AWdissmod* 4.4 beträgt. Dies sind Hinweise, die auf eine gute Eignung von *AWdissmod* als Wassermodell hindeuten. Exemplarisch eingesetzt wird *AWdissmod* in der MC Simulation einer NaCl - 1,4-Dioxan - Wasser Mischung mit Molenbruch $x_D = 0.15$ und Ionenkonzentration $c_{NaCl} = 1.0 \text{ mol/dm}^3$, da sowohl die Ionen, als auch das "Cosolvents" 1,4-Dioxan als Indikatoren auf ein geeignetes Potentialmodell für Wasser fungieren können.

Die räumlichen Darstellungen von Wassermolekülen in Abb.(2.3) sollen variierende Werte für den LJ Parameter σ veranschaulichen. Die experimentellen Daten für Wasser unter

Standardbedingungen in Tabelle (2.5) entstammen der Literatur.

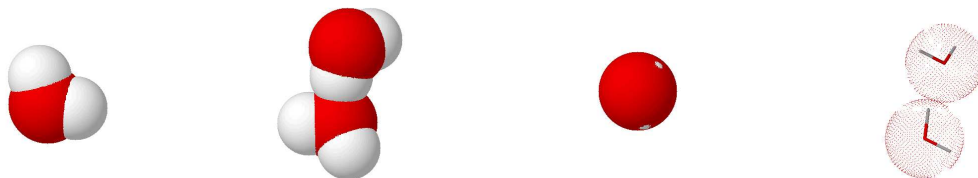


Abbildung 2.3: Räumliche Darstellungen verschiedener Modellvorstellungen von Wassermolekülen. (O-Site rot, H-Site weiss).

Tabelle 2.5: Literaturdaten für Wasser [45], [80]: Molare Masse, Schmelzpunkt, Siedepunkt, Dipolmoment in der Gasphase, Dipolmoment bei 300.15 K, DK bei 298.15 K, Dichte bei 298.15 K, Molekulare Polarisierbarkeit, innere Exzessenergie U^{ex} , Exzessenthalpie H^{ex} .

Molare Masse	18.0152 g/mol
Schmelzpunkt	273.15 K
Siedepunkt	373.15 K
Dipolmoment in der Gasphase	1.854 D
Dipolmoment bei 300.15 K	2.95 D
DK bei 298.15 K	78.4
Dichte bei 298.15 K	0.997 g/cm ³
Molekulare Polarisierbarkeit	1.445 Å ³
U^{ex}	-41.54 kJ/mol
H^{ex}	-43.91 kJ/mol

Kapitel 3

Monte Carlo Simulation von 1,4-Dioxan

3.1 NVT Boxherstellung für Monte Carlo Simulation

Mit den im 2. Kapitel vorgestellten Potentialmodellen von 1,4-Dioxan wurden MC Simulationen bei experimenteller Dichte [11], das entspricht einer Teilchendichte von 0.007\AA^3 bei 298.15 K, durchgeführt. Die Boxlänge wurde so gewählt, dass die Paarpotentiale zwischen den Sites innerhalb einer Boxlänge genügend gut abklingen konnten. Konstante Mittelwerte von Energie und Druck im System, sowie identische Paarverteilungsfunktionen bei vergleichbaren Sites dienten als Indiz für das Erreichen einer genügend grossen Anzahl akzeptierter Konfigurationen innerhalb einer MC Simulation.

In den durchgeführten MC Simulationen wurden das LJ Potential und das Coulomb Potential zur Ermittlung des Gesamtpotentials herangezogen und zunächst auf eine explizite Polarisierbarkeit des 1,4-Dioxan Moleküls verzichtet.

3.2 Paarverteilungsfunktionen von sesselförmigem und wannenförmigem 1,4-Dioxan

Die inneren Exzessenergien des sesselförmigen 6-Site 1,4-Dioxan *DXC* in Tabelle (3.1) zeigen je nach verwendeter Methode zur Berechnung der langreichweitigen Wechselwirkungen, Reaktionsfeldmethode (rkf) oder Ewaldsummation (ewa), keine Unterschiede. Ebenso verhält es sich mit den Site-Site Paarverteilungsfunktionen. Die mit Reaktionsfeldmethode oder mit Ewaldsummation ermittelten Site-Site Paarverteilungsfunktionen entsprechen einander. Doch experimentelle Daten, wie zum Beispiel die relative Dielektrizitätskonstante (DK) des Wassers [25] oder Hydratationszahlen von Ionen, werden mit der Reaktionsfeldmethode nicht genügend genau wiedergegeben. Aus diesem Grunde kommt

in dieser Arbeit nur die Ewaldsummationsmethode zur Anwendung.

Tabelle 3.1: Mittlere innere Exzessenergie $\langle U^{ex} \rangle$, ihr Lennard-Jones-Anteil $\langle U_{LJ}^{ex} \rangle$, ihr Coulomb-Anteil $\langle U_C^{ex} \rangle$ und die DK verschiedener 6-Site 1,4-Dioxan Potentialmodelle mit verschiedenen MC - Simulationismethoden (Reaktionsfeldmethode (rkf), Ewaldsummation (ewa)) und verschiedenen Partialladungen (Mulliken Partialladung (mullik), Merz-Kollmann Partialladung (mk)).

		$\frac{\langle U^{ex} \rangle}{kJmol^{-1}}$	$\frac{\langle U_{LJ}^{ex} \rangle}{kJmol^{-1}}$	$\frac{\langle U_C^{ex} \rangle}{kJmol^{-1}}$	DK (2. Methode (1.4.3))
DXC	rkf, mullik	-46.0	-30.8	-15.2	1.0
DXC	ewa, mullik	-46.0	-30.9	-15.1	1.0
	ewa, mk	-37.2	-31.7	- 5.5	1.0
DXT	ewa, mullik	-54.1	-30.6	-23.5	16.9
	ewa, mk	-42.7	-31.4	-11.3	8.4
DXC65DXT35	ewa, mullik	-44.3	-31.2	-13.1	4.0
	ewa, mk	-39.0	-31.6	- 7.4	2.8

Auffällige Unterschiede zeigen die inneren Exzessenergien (Tabelle (3.1)) der verschiedenen 6-Site Struktur- und Partialladungsmodelle des sesselförmigen 1,4-Dioxan *DXC*, des wannenförmigen 1,4-Dioxan *DXT* und der Mischung *DXC65DXT35*, die aus 65% *DXC* und 35% *DXT* besteht. Die Mischung *DXC65DXT35* wurde simuliert, da Untersuchungen mit Röntgenbeugung [85] die Existenz dieser Mischung belegen.

Mittlere innere Exzessenergien auf der Basis von Mulliken Partialladungen sind betragsmässig durchweg höher. Dieses schlägt sich besonders deutlich im Coulomb-Anteil der mittleren inneren Exzessenergien nieder. Dipolmomente von 0.0 D beim *DXC* und, aufgrund von Partialladungen nach Mulliken bzw. Merz-Kollmann, von 2.43 D bzw. 3.12 D beim *DXT* führen zu den in Tabelle (3.1) aufgeführten Werten für die nach der 2. Methode (1.4.3) berechnete DK in der Simulation.

Ein Vergleich mit der experimentellen inneren Exzessenergie in Tabelle (2.3) zeigt, dass diese in der MC Simulation von *DXC* mit Merz-Kollmann Partialladungen und Ewaldsummationsmethode am besten wiedergegeben wird. Im Hinblick auf die experimentelle DK von 2.21 ist anzunehmen, dass die Polarisierbarkeit des 1,4-Dioxan Moleküls Berücksichtigung finden muss und von einer Mischung verschiedener Molekülstrukturen des 1,4-Dioxan Moleküls mit entsprechenden Dipolmomenten auszugehen ist.

Abb.(3.1) zeigt mit MC Simulation ermittelte Site-Site Paarverteilungsfunktionen der

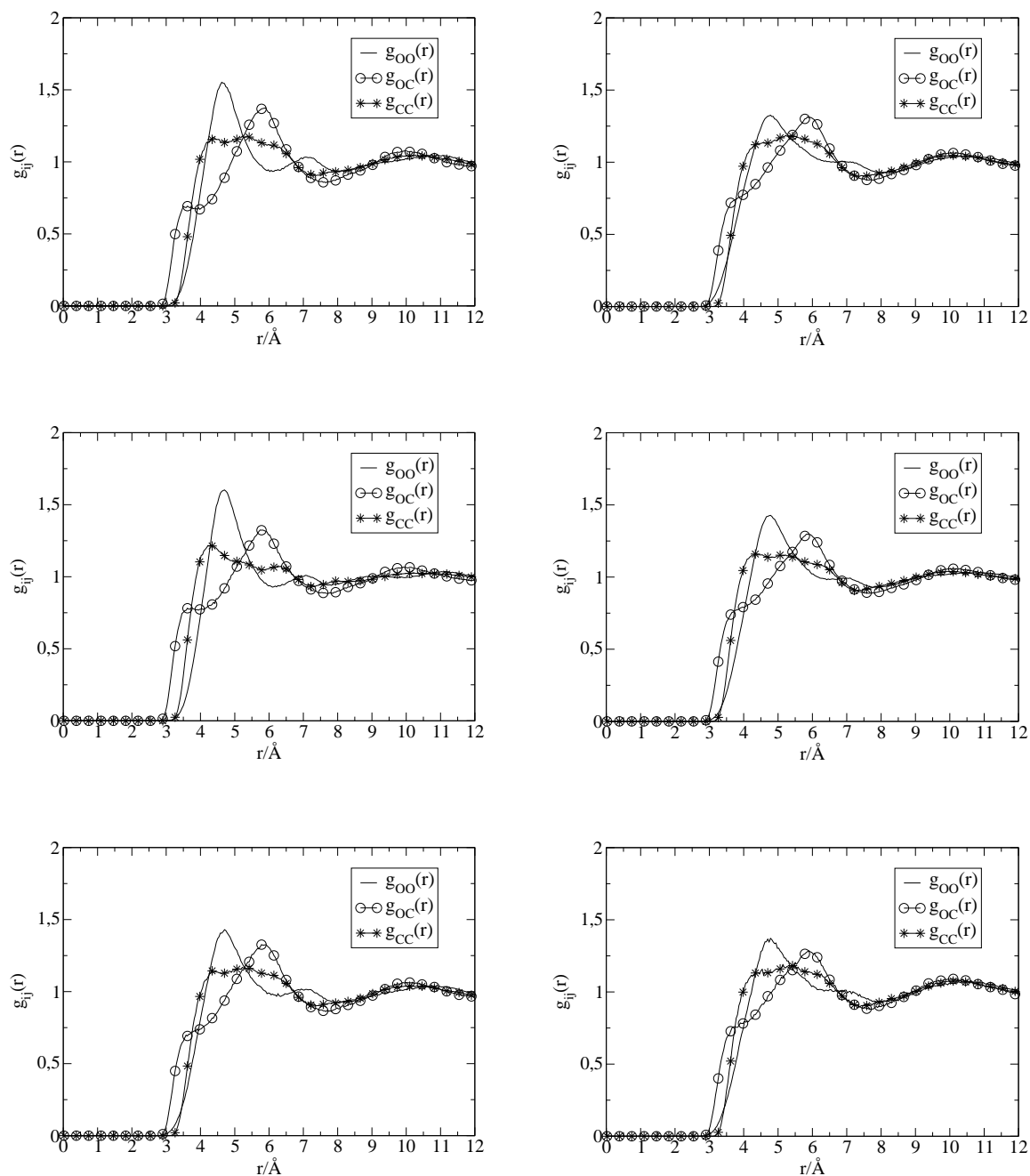


Abbildung 3.1: Site-Site Paarverteilungsfunktionen von 6-Site 1,4-Dioxan, links mit Mulliken Partialladungen und rechts mit Merz-Kollmann Partialladungen. Oben sesselförmiges 1,4-Dioxan *DXC*, in der Mitte wannenförmiges 1,4-Dioxan *DXT* und unten 1,4-Dioxan Mischung *DXC65DXT35*.

verschiedenen Potentialmodelle des flüssigen 1,4-Dioxans. Die Site-Site Paarverteilungsfunktionen sind einander ziemlich ähnlich. Tragen die Potentialmodelle unterschiedliche Partiaalladungen, so werden Unterschiede sichtbar, wenn eine gewisse Schwelle in der Grösse der Partiaalladungen überschritten wird. Dies kann noch genauer in Abb. (3.2) am Beispiel der $g_{OO}(r)$ Site-Site Paarverteilungsfunktionen für die Wannenform und für die Sesselform gesehen werden. Zum Vergleich wird ausserdem die entsprechende $g_{OO}(r)$ Site-Site Paarverteilungsfunktion der MD Simulation [32] von 1,4-Dioxan mit einem sesselförmigen Potentialmodell und einer Partiaalladung von $q_O = -0.36$ auf dem O-Site gezeigt. Die MD Kurve ist eine digitalisierte Kopie aus Abb. 5 in [32].

Den MC Untersuchungen kann entnommen werden, dass die wannenförmige Struktur des 1,4-Dioxan Moleküls berücksichtigt werden muss. Diese Schlussfolgerung wird auch von Untersuchungen mit Röntgenbeugung, Massenspektrometrie und NMR Relaxation in den Wasser - 1,4-Dioxan Mischungen belegt [85].

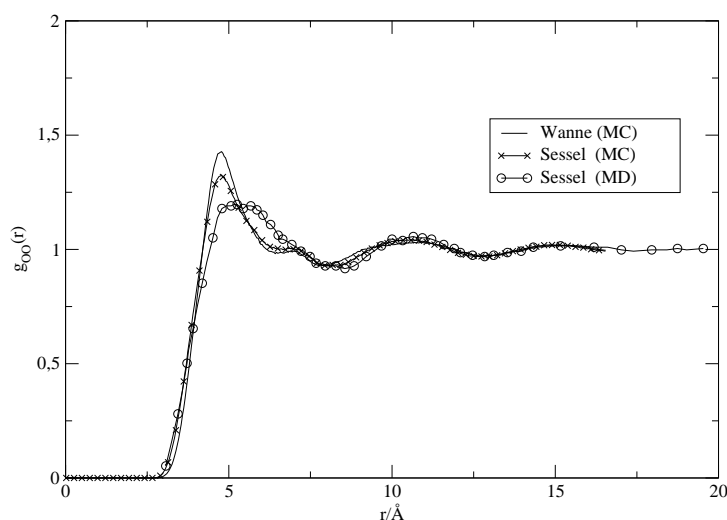


Abbildung 3.2: Vergleich der O-O-Paarverteilungsfunktionen verschiedener Potentialmodelle von 6-Site 1,4-Dioxan.

Molekulare Paarverteilungsfunktionen aus den MC Simulationen zeigen die in Abb. (3.3) dargestellten Maxima, die die wahrscheinlichsten Lagen zweier 1,4-Dioxan Moleküle zueinander wiedergeben. In reinem *DXC* liegen sie gegeneinander gedreht auf einem Abstand von 3.7 Å parallel zueinander, in reinem *DXT* auf einem Abstand von 4.1 Å parallel zueinander und in *DXC65DXT35* auf einem Abstand von ebenfalls 4.1 Å mit zwei einander zugewandten O-Sites parallel zueinander.

Mittlere laufende Koordinationszahlen aus den MC Simulationen geben an, wieviele 1,4-Dioxan Moleküle abstandsabhängig ein zentrales 1,4-Dioxan Moleküle umgeben. Es zeigt sich, dass bei allen hier verwendeten Potentialmodellen auf einem Center-Center

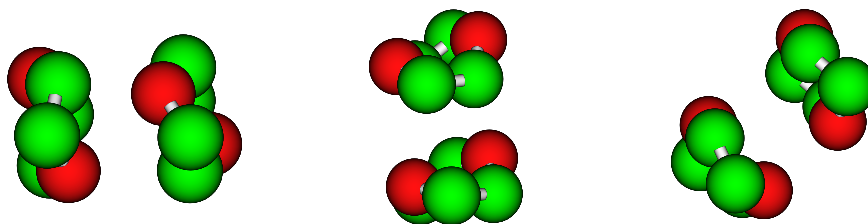


Abbildung 3.3: Maxima der Molekularen Paarverteilungsfunktionen von *DXC* (links) bei $r_{DD} = 3.7 \text{ \AA}$, von *DXT* (mitte) bei $r_{DD} = 4.1 \text{ \AA}$ und von *DXC65DXT35* (rechts) bei $r_{DD} = 4.1 \text{ \AA}$. (O-Site rot und CH_2 -Site grün).

Abstand von 7.5 \AA im Mittel zwölf 1,4-Dioxan Moleküle in der ersten Solvathülle liegen. Dabei handelt es sich in der *DXC65DXT35* Mischung im Mittel um acht *DXC* und vier *DXT* Moleküle.

Die Beachtung der inneren Exzessenergien sowie der Dipolmomente und der DK führt zu der Entscheidung, in den folgenden MC Simulationen mit der Ewaldsummationsmethode nur das sesselförmige 1,4-Dioxan mit Merz-Kollmann Partialladungen zu verwenden. Eine Verwendung der Mischung aus sesselförmigem und wannenförmigem 1,4-Dioxan würde mit einer zu grossen Vielfalt von Detailergebnissen und vor allem mit zu grossen Simulationsboxen für ausreichende Sortenmengen den Simulationsrahmen sprengen. Eine Verwendung von reinem wannenförmigem 1,4-Dioxan kann schon aufgrund der DK in der Simulation nicht in Betracht kommen.

Darf in den MC Simulationen 6-Site 1,4-Dioxan, das die H-Sites nicht explizit benennt, an Stelle von 14-Site 1,4-Dioxan verwendet werden? Um dieser Frage nachzugehen wurden MC Simulationen mit drei verschiedenen, im 2. Kapitel beschriebenen Potentialmodellen durchgeführt. Ein Vergleich der mittleren inneren Exzessenergien in Tabelle (3.2) zeigt einen über den experimentellen Wert in Tabelle (2.3) hinausgehenden Anstieg von U^{ex} , der mit dem schrittweise Hinzufügen, zunächst der von Null verschiedenen Partialladungen, und dann der von Null verschiedenen LJ Parameter an den H-Sites einhergeht. Die Beiträge für die Dipolmomente sind bei *DXC14* $0.019D$, bei *DXC14mLH* $0.023D$ und bei *DXC14mLHlj* ebenfalls $0.023D$, und damit so gering, dass sie die DK (Tabelle (3.2)) praktisch nicht verändern. Die mittleren inneren Exzessenergien von *DXC14* in Tabelle (3.2) und *DXC* in Tabelle (3.1), sowie ihre LJ- und Coulomb-Anteile, weichen nur geringfügig voneinander ab.

Ein Blick auf die Site-Site Paarverteilungsfunktionen der 14-Site 1,4-Dioxan Potentialmodelle zeigt geringe Abweichungen des *DXC14mLHlj* in Abb. (3.3) gegenüber den Funktionskurven des *DXC* in Abb. (3.1). Die in Abb. (3.3) dargestellten O-H-, C-H- und H-H-Paarverteilungsfunktionen sind trotz unterschiedlicher Partialladungen auf den C- und H-Sites bei *DXC14* und *DXC14mLH* gleich und zeigen keine Maxima. Jedoch sind

Tabelle 3.2: Mittlere innere Exzessenergie $\langle U^{ex} \rangle$, ihr Lennard-Jones-Anteil $\langle U_{LJ}^{ex} \rangle$, ihr Coulomb-Anteil $\langle U_C^{ex} \rangle$ und die DK verschiedener sesselförmiger 14-Site 1,4-Dioxan Potentialmodelle.

	$\frac{\langle U^{ex} \rangle}{kJmol^{-1}}$	$\frac{\langle U_{LJ}^{ex} \rangle}{kJmol^{-1}}$	$\frac{\langle U_C^{ex} \rangle}{kJmol^{-1}}$	DK (2. Methode (1.4.3))
DXC14	-36.9	-31.9	- 5.0	1.0002
DXC14mLH	-41.6	-31.5	-10.1	1.0004
DXC14mLHlj	-64.4	-54.6	- 9.8	1.0005

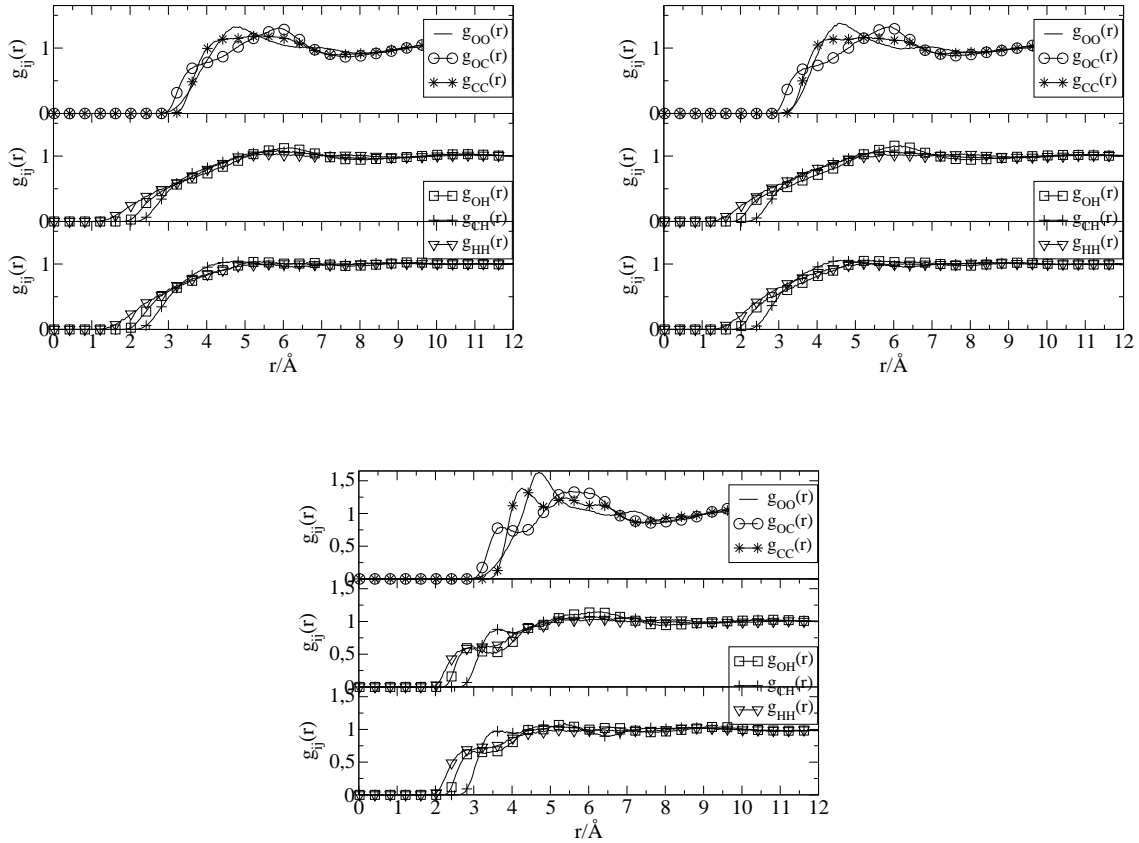


Tabelle 3.3: Site-Site Paarverteilungsfunktionen von sesselförmigem 14-Site 1,4-Dioxan: ohne Partialladungen und ohne LJ Parameter am H-Site (oben links), mit Partialladungen und ohne LJ Parameter am H-Site (oben rechts), mit Partialladungen und mit LJ Parameter am H-Site (unten).

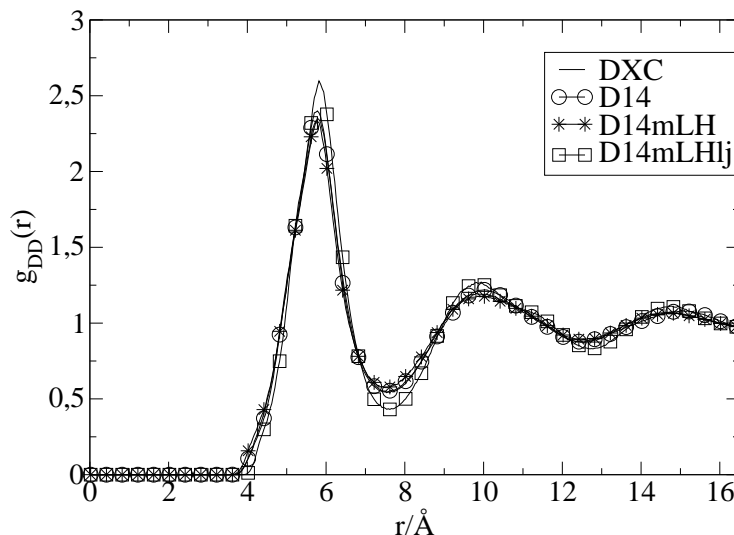


Abbildung 3.4: Center-Center Paarverteilungsfunktionen von *DXC*, *DXC14*, *DXC14mLH* und *DXC14mLHlj*.

bei *DXC14mLHlj* kleine Maxima erkennbar. Sie deuten auf eine bevorzugte Lage der C- und H-Sites zueinander hin, die nicht mit den Partialladungen, sondern mit den LJ Parametern auf diesen Sites erklärt werden muss.

Die Center-Center Paarverteilungsfunktionen der verschiedenen Potentialmodelle des 1,4-Dioxan in Abb. (3.4) sind gleich und weichen nur beim ersten Maximum und ersten Minimum des *DXC14mLHlj* geringfügig ab. Sie können mit der bei Bakó et al. gezeigten intermolekularen Paarverteilungsfunktion des 1,4-Dioxan [5], die aus Neutronenstreuexperimenten gewonnen wurde, verglichen werden. Sie zeigen bei ca. 6 Å ein erstes Maximum und bei ca. 10 Å ein zweites Maximum.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass auf ein 14-Site 1,4-Dioxan in den MC Simulationen verzichtet werden darf, da Partialladungen und LJ Parameter auf den H-Sites zur Überhöhung der inneren Exzessenergie des 1,4-Dioxan führen, und ein Verzicht auf Partialladungen und/oder LJ Parameter auf den H-Sites zu praktisch keinem Unterschied in den Site-Site Paarverteilungsfunktionen des 1,4-Dioxan führen.

3.3 Vergleich der Site-Site Paarverteilungsfunktionen von 1,4-Dioxan mit Tetrahydrofuran und Cyclohexan

Das 1,4-Dioxan Molekül besteht aus einem 6er Ring mit vier CH_2 -Gruppen und zwei O-Sites in Parastellung. Um einen genaueren Einblick in die mikroskopischen Eigenschaften vor allem der zwei O-Sites des 1,4-Dioxan Moleküls zu erhalten, werden MC Simulationen von flüssigem 1,4-Dioxan mit Ergebnissen aus MC Simulationen von Tetrahydrofuran und Cyclohexan verglichen. Im sich anschliessenden Kapitel werden Mischungen der organischen Lösungsmittel mit Wasser untersucht.

Das Tetrahydrofuran Molekül, ein 5er Ring mit vier CH_2 -Gruppen, trägt ein O-Site. Das Cyclohexan Molekül ist ein 6er Ring und trägt nur CH_2 -Gruppen. Tetrahydropyran, ein 6er Ring mit fünf CH_2 -Gruppen und einem O-Site würde sich in diese Reihe an Stelle des Tetrahydrofuran Moleküls besser einfügen. Doch es wurde darauf verzichtet, da für die MC Simulation kein geeignetes Potentialmodell vorlag.

Die experimentellen Daten von Tetrahydrofuran in Tabelle (3.4) und von Cyclohexan in Tabelle (3.5) entstammen der Literatur.

Tabelle 3.4: Literaturdaten für Tetrahydrofuran [43, 80, 25]: Molare Masse, Schmelzpunkt, Siedepunkt, Dipolmoment bei 298.15 K, DK bei 298.15 K, Molekulare anisotrope Polarisierbarkeit, Dichte bei 298.15 K, innere Exzessenergie U^{ex} , Exzessenthalpie H^{ex} .

Molare Masse	72.1066 g/mol
Schmelzpunkt	165.1 K
Siedepunkt	339.0 K
Dipolmoment bei 298.15 K	1.92 D
DK bei 298.15 K	7.58
Molekulare anisotrope Polarisierbarkeit $\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$	7.51 Å ³ , 6.32 Å ³ , 6.68 Å ³
Dichte bei 298.15 K	0.887 g/cm ³
U^{ex}	-25.92 kJ/mol
H^{ex}	-28.39 kJ/mol

3.3.1 Potentialmodelle von Tetrahydrofuran und Cyclohexan

Das 5-Site Tetrahydrofuran (*THF*) Potentialmodell aus der Dissertation von Fischer [25] stammt von Jorgensen et al. [14] und wurde auch von Brovchenko et al. [15] verwendet. Seine Potentialparameter sind zusammen mit den Potentialparametern von Cyclohexan

Tabelle 3.5: Literaturdaten für Cyclohexan [44, 80]: Molare Masse, Schmelzpunkt, Siedepunkt, DK bei 293.15 K, Dichte bei 298.15 K, innere Exzessenergie U^{ex} , Exzessenthalpie H^{ex} .

Molare Masse	84.1084 g/mol
Schmelzpunkt	279.6 K
Siedepunkt	353.9 K
DK bei 293.15 K	2.02
Dichte bei 298.15 K	0.779 g/cm ³
U^{ex}	-29.28 kJ/mol
H^{ex}	-31.75 kJ/mol

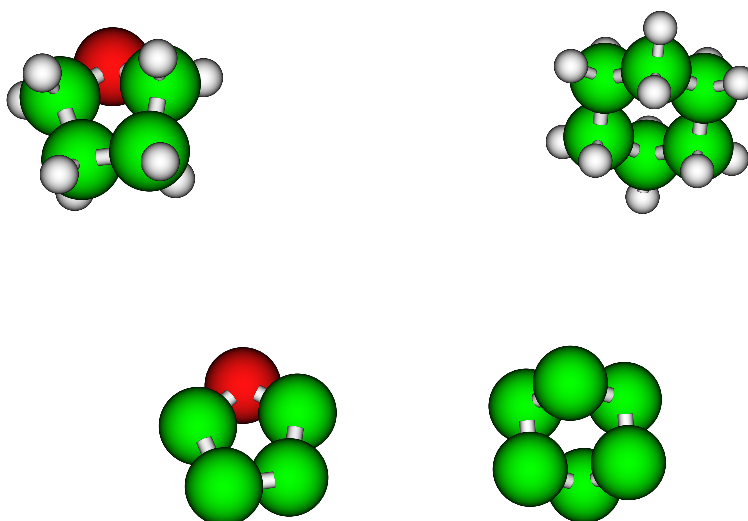


Abbildung 3.5: Räumliche Darstellungen verschiedener Modelle von Tetrahydrofuran Molekülen (links) und Cyclohexan Molekülen (rechts): oben mit CH_2 -Gruppen und unten mit den CH_2 -Gruppen als C-Sites. (O-Site rot, C-Site grün, H-Site weiss).

(*CYC*) in Tabelle (3.6) aufgelistet.

Das hier verwendete 6-Site Cyclohexan entspricht mit seiner Molekülstruktur dem sesselförmigen 1,4-Dioxan *DXC*, besteht jedoch nur aus CH_2 -Sites. Es wurden beim sesselförmigen Cyclohexan Molekül Winkel und Dihedralwinkel von jeweils 111.4° und 54.9° gemessen [24], sodass die Struktur des *DXC* mit Winkeln von 111.71° und 109.2° und Dihedralwinkeln von 59.0° und 57.0° verwendet werden konnte. Räumliche Darstellungen von *THF* und *CYC* in Abb. (3.5) weisen auf den strukturellen Vereinfachungsgrad der Moleküle für die MC Simulation hin.

Tabelle 3.6: Potentialparameter für Tetrahydrofuran [25] und Cyclohexan bei 298.15 K: Teilchendichte d , intramolekulare Abstände r und Winkel a , Partialladungen q , Dipolmoment μ und intermolekulare LJ Parameter σ und (ε/k_B) .

	Tetrahydrofuran (THF)	Cyclohexan (CYC)
$d/\text{\AA}^3$	0.007	0.007
$r(\text{OC})/\text{\AA}$	1.4	
$r(\text{CC})/\text{\AA}$	1.5	1.4 / 1.5
$a(\text{COC})/^\circ$	111.0	
$a(\text{CCO})/^\circ$	109.4	
$a(\text{CCC})/^\circ$		111.7 / 109.2
$q(\text{O})/e_0$	-0.5	
$q(\text{C})/e_0$	0.25	0.0
$q(\text{C})/e_0$	0.0	
μ/D	1.92	0.0
$\sigma(\text{OO})/\text{\AA}$	3.0	
$\sigma(\text{CC})/\text{\AA}$	3.8	3.8
$\sigma(\text{CC})/\text{\AA}$	3.91	
$(\varepsilon/k_B)(\text{OO})/\text{K}$	85.5	
$(\varepsilon/k_B)(\text{CC})/\text{K}$	59.4	59.4

3.3.2 Vergleich von 1,4-Dioxan mit Tetrahydrofuran

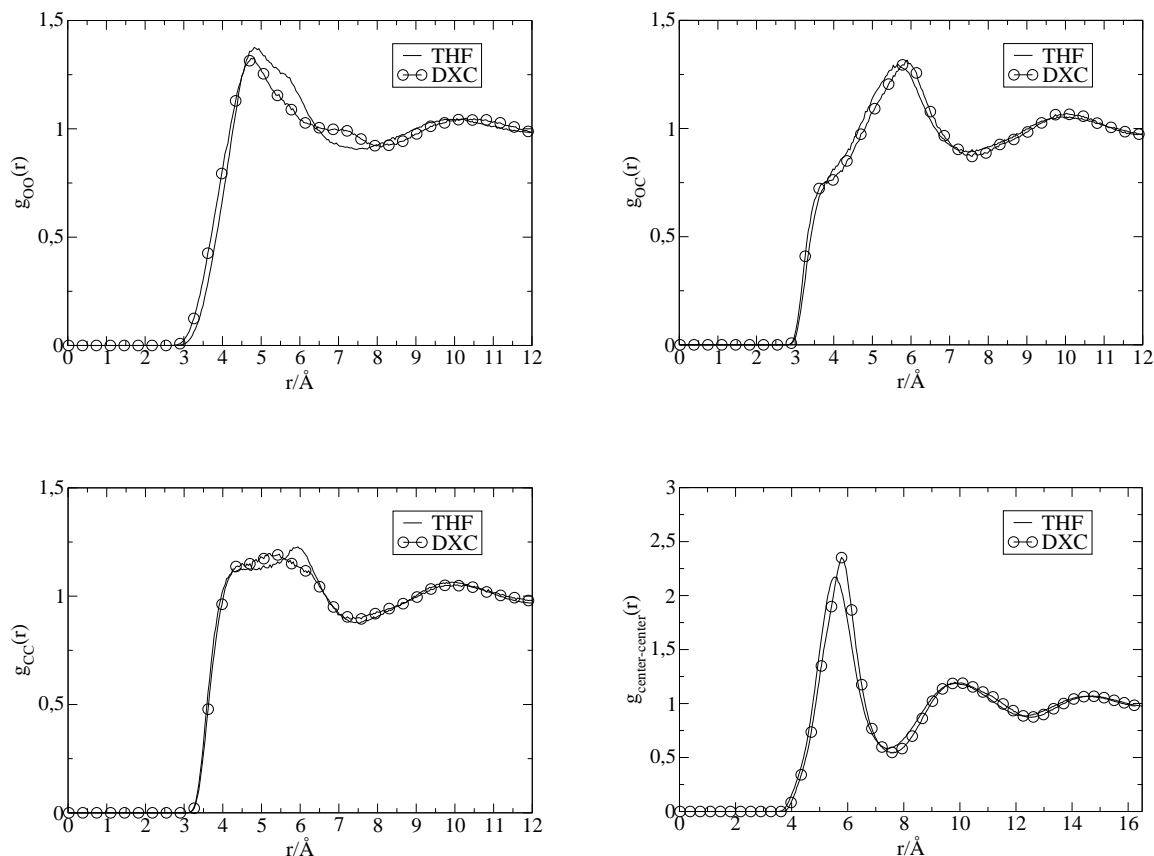


Abbildung 3.6: Vergleich einander entsprechender Site-Site- bzw. Center-Center Paarverteilungsfunktionen von Tetrahydrofuran (*THF*) und 1,4-Dioxan (*DXC*).

Abb. (3.6) zeigt einander entsprechende Site-Site- bzw. Center-Center Paarverteilungsfunktionen von *THF* und *DXC*. Die Ähnlichkeit der Paarverteilungsfunktionen beruht auf ähnlichen Potentialparametern entsprechender Sites, wie den Tabellen (3.6) und (2.1) zu entnehmen ist. Jedoch sind feine Unterschiede erkennbar. Die O-O-Paarverteilungsfunktionen von *DXC* und *THF* zeigen beide bei ca. 5.0 Å ein erstes und bei ca. 10.0 Å ein zweites Maximum, was auf vergleichbare Molekülgrößen schließen lässt. Jedoch weist *DXC* ein zusätzliches kleines Maximum bei ca. 7.5 Å auf und zeigt im Gegensatz zu *THF* keine Schulter am ersten Maximum. Dies kann ein Hinweis auf das zweite O-Site am *DXC* sein. Die C-C-Paarverteilungsfunktionen liegen übereinander, wobei *DXC* im Gegensatz zu *THF* im Auslauf der breiten Schulter zwischen 4.0 Å und 6.0 Å ein schnelleres Abfallen der Kurve zeigt. Die O-C-Paarverteilungsfunktion bzw. Center-Center Paarverteilungsfunktion von *DXC* ist gegenüber der entsprechenden Kurve

von *THF* geringfügig nach rechts verschoben mit einem etwas höheren ersten Peak.

Takamuku et al. [83] zeigen eine Paarverteilungsfunktion aus Röntgenbeugungsexperimenten mit flüssigem *THF*, die mit der hier gezeigten Center-Center Paarverteilungsfunktion des *THF* übereinstimmt.

3.3.3 Vergleich von 1,4-Dioxan mit Cyclohexan

Abb. (3.7) zeigt einander entsprechende Site-Site- bzw. Center-Center Paarverteilungsfunktionen von *CYC* und *DXC*. Die Verteilungsfunktionen zeigen aufgrund gleicher LJ Potentialparameter am C-Site einen erwartungsgemäss ähnlichen Verlauf. Die einzelnen Maxima und Minima der Center-Center Paarverteilungsfunktionen sind bei *DXC* geringfügig niedriger als bei *CYC* und deuten auf eine geringere Nahordnung der 1,4-Dioxan Moleküle in der Flüssigkeit hin. Hier wird im Vergleich der dominierende Einfluss der kurzreichenden Struktur im *CYC* aufgrund fehlender Partialladungen sichtbar.

Bakó et al. [5] zeigen Paarverteilungsfunktionen aus Neutronenstreuexperimenten mit flüssigem Cyclohexan und flüssigem 1,4-Dioxan, die hier gezeigte unterschiedliche Höhen von Maxima und Minima der Center-Center Paarverteilungsfunktionen des *CYC* und des *DXC* ebenfalls erkennen lassen.

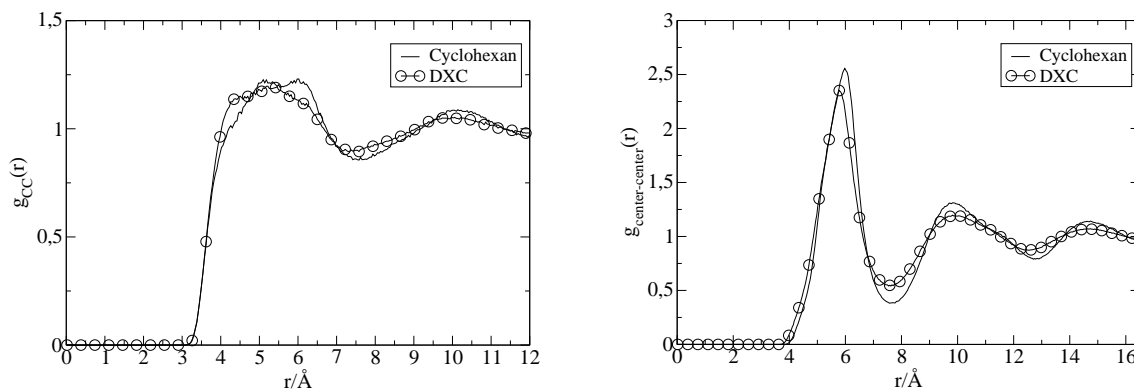


Abbildung 3.7: Vergleich einander entsprechender Site-Site- bzw. Center-Center Paarverteilungsfunktionen von Cyclohexan (*CYC*) und 1,4-Dioxan (*DXC*).

Kapitel 4

Monte Carlo Simulation von 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen

4.1 Die DK in 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen

Da das sesselförmige 1,4-Dioxan kein permanentes Dipolmoment besitzt (siehe Kapitel 3.2) und die Polarisierbarkeit der 1,4-Dioxan Moleküle in den MC Simulationen der 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen zunächst unberücksichtigt bleibt, kann aus der alleinigen Betrachtung von Wasser die DK der Mischung näherungsweise ermittelt werden. Es wird vorausgesetzt, dass nur das *SPC/E* Wasser, das ein effektives Dipolmoment trägt, auf der Basis der in Kapitel 1.4.3 dargelegten Berechnungsmethoden Beiträge zur DK der 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen liefert.

Die drei zur Anwendung kommenden Methoden zur Berechnung der DK (Kap. (1.4.3)) aus den MC Simulationen der 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen *D01W*, *D03W*, *D05W* und *D08W* berücksichtigen die Fluktuation des mittleren Dipolmomentes und die mittlere Dipoldichte im System. Tabelle (4.1) gibt Auskunft über die Mischungsverhältnisse und fasst die Ergebnisse zusammen.

Die mit Hilfe der Wellenvektorabhängigkeit berechnete DK (2. Methode) wird zurückgeführt auf den Grenzwert der transversalen Komponente der DK (DK_T) beim Betrag des Wellenvektors $k = 0$, da nur dort DK_T gleich der longitudinalen Komponente der DK (DK_L) werden kann und dann mit der DK des Systems identifiziert wird. Eine Darstellung des "qualitativen Verlaufs der transversalen und longitudinalen Dielektrizitätszahlen in Abhängigkeit von k " ist in [25] gegeben. DK_L weist eine Singularität auf, wobei für k -Werte kleiner bzw. grösser als der k -Wert der Singularität DK_L positiv bzw. negativ ist. Diese Singularität kann von DK_L nur bei genügend grossen Boxlängen r , also genügend kleinen k -Werten nahe $k = 0$ überwunden werden. Dies ist jedoch bei fast allen durchgeführten MC Simulationen nicht gegeben, da die notwendigen Boxlängen die Simulation zu grosser Systeme erforderlich machen würde. Dennoch kann der Grenzwert von DK_T beim Betrag des Wellenvektors $k = 0$ ein Näherungswert für die DK sein [25].

Tabelle 4.1: Aus MC Simulationen von 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen mit $x_D = 0.1$, $x_D = 0.3$, $x_D = 0.5$ und $x_D = 0.8$ nach drei verschiedenen Methoden berechnete Werte für die DK der Mischung.

	D01W	D03W	D05W	D08W
Molenbruch x_D	0.1	0.3	0.5	0.8
experimentelle DK	48.63	20.96	9.96	6.05
DK nach 1. Methode	42.57	28.88	11.29	2.60
DK nach 2. Methode	27.56	18.76	7.64	2.01
DK-Intervall nach 3. Methode:				
DK mit g_K aus k-Raum	37.29	21.11	9.42	2.23
DK mit g_K aus r-Raum	42.49	29.61	11.30	2.45

Die Boxlänge des Systems $D08W$ ist genügend gross, sodass der k-Wert der Singularität unterschritten wird und DK_L positiv wird. Dennoch werden die Grenzwerte von DK_L und DK_T nicht gleich.

Ein Vergleich der mit dieser Methode ermittelten Werte für die DK mit der experimentellen DK der 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen zeigt, dass Systeme mit mässiger DK gut wiedergegeben werden können. Insgesamt jedoch sind die berechneten DK-Werte von $D08W$ bis $D01W$ mit einem grösser werdenden Näherungsfehler behaftet. Nicht nur grössere Systeme, sondern auch die explizite Berücksichtigung der Polarisierbarkeiten können zu Verbesserungen führen.

Die mit Hilfe der Entwicklung der totalen Paarkorrelationsfunktion berechnete DK im k-Raum (3. Methode) wird zurückgeführt auf den vom Betrag des Wellenvektors abhängigen Kirkwoodfaktor g_K , für den im Falle eines unendlich ausgedehnten Systems Gleichung (1.92) gilt. Rücktransformation des Kirkwoodfaktors g_K in den r-Raum mittels Gleichung (1.93) und Berechnung der DK im r-Raum für den Fall $r = \text{Boxlänge}$ eröffnet die Möglichkeit zu untersuchen, ob die Boxlänge des simulierten Systems ausreicht, die DK eines unendlich ausgedehnten Systems wiederzugeben. Die auf diese Weise erhaltenen Werte für die DK sind im Idealfall gleich und bilden im realen Fall ein Intervall, das ein Mass für den Näherungsfehler ist und bei gut gewähltem Potential und ausreichender Boxgrösse die experimentelle DK enthält. Diese Methode lässt sich mit gutem Erfolg bei Systemen mit mässiger DK anwenden [25].

Ein Vergleich der mit dieser Methode ermittelten Ergebnisspaare $[DK(g_K(k)) ; DK(g_K(r))]$ für die DK-Intervalle der 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen zeigt, dass die Intervalle von

$D08W$ bis $D01W$ grösser werden, von $D08W$ bis $D01W$ die Boxlängen also zunehmend zu klein sind. Dieses wurde bei Anwendung der 2. Methode ebenfalls festgestellt. Dennoch liegen alle der mit der 3. Methode berechneten DK-Intervalle näher an den experimentellen Werten für die DK, als die nach der 2. Methode berechneten DK-Werte.

Der mit Hilfe der Berechnung des totalen Dipolmoments in der Simulationsbox berechnete Mittelwert für die DK in einem kugelförmigen Ausschnitt der Simulationsbox (1. Methode) wird zurückgeführt auf die Kirkwoodformel gemäss Gleichung (1.61). Ein Vergleich der auf diese Weise ermittelten DK-Werte zeigt, dass diese für die Systeme $D08W$ und $D01W$ geringfügig näher an den experimentellen Werten liegen, als die nach der 3. Methode berechneten DK-Intervalle. Die hier berechneten DK-Werte für die Systeme $D03W$ und $D05W$ liegen im jeweiligen DK-Intervall der 3. Methode, jedoch auf grösserer Distanz zum jeweils experimentellen Wert.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die 3. Methode zu den besten Ergebnissen führt im Hinblick auf die Wiedergabe der experimentelle DK in den 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen. Explizite Berücksichtigung der Polarisierbarkeit und grössere Systeme können jedoch zu Verbesserungen führen.

4.2 Site-Site Paarverteilungsfunktionen von 1,4-Dioxan in 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen

Abb. (4.1(a)) zeigt die Site-Site Paarverteilungsfunktionen von reinem 1,4-Dioxan (D). Der höchste Peak ist der von $g_{OO}(r)$ bei ca. 4.8 Å. Er zeigt die bevorzugte O-O-Orientierung von zwei 1,4-Dioxan Molekülen. Die Höhen aller Site-Site Paarverteilungsfunktionen, die sich alle in der Nähe von 1 bewegen, und Peaks bei ca. 10.0 Å und ca. 14.8 Å weisen auf eine dicht gepackte Struktur und beinahe kugelförmige symmetrische Moleküle mit einem Durchmesser von ca. 5 Å hin. Mit steigender Wasserkonzentration in der Mischung sinken die Peaks der Site-Site Paarverteilungsfunktionen von 1,4-Dioxan geringfügig, wie in Abb. (4.1(b -d)) zu sehen ist.

Die laufenden Koordinationszahlen von 1,4-Dioxan Molekülen $n_D(r)$, die gemäss Gleichung (4.1) definiert sind,

$$n_D(r) = 4\pi\rho x_D \int_0^r g_{zzD}(r') r'^2 dr' \quad (4.1)$$

wobei $g_{zzD}(r)$ die Center-Center Paarverteilungsfunktion von zwei 1,4-Dioxan Molekülen in der Mischung ist, werden in Abb. (4.2) für verschiedene Molenbrüche von 1,4-Dioxan x_D gezeigt. Für reines 1,4-Dioxan wird ausserdem die Center-Center Paarverteilungsfunktion $g_{zzD}(r)$ von zwei 1,4-Dioxan Molekülen in der Mischung gezeigt. In Tabelle (4.2) sind in Abhängigkeit vom Molenbruch x_D die Koordinationszahlen $n_D(r_0)$ von 1,4-Dioxan

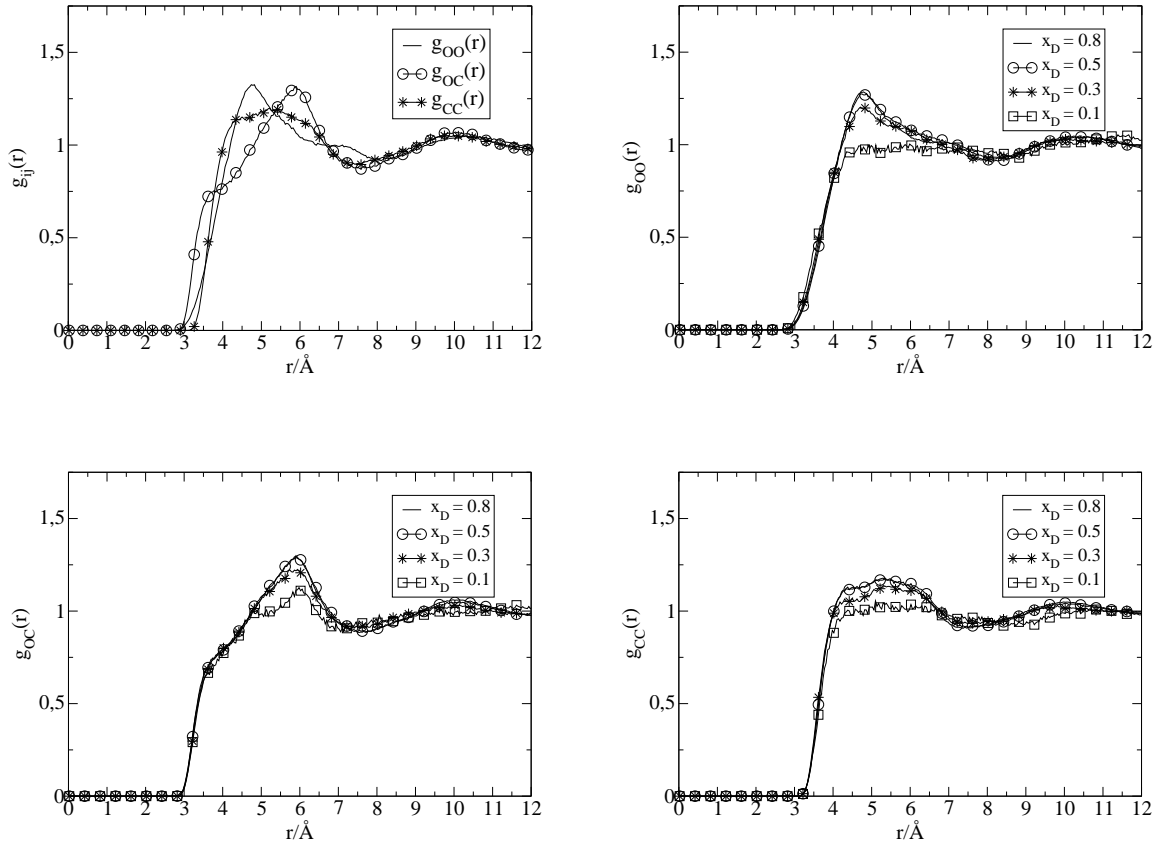


Abbildung 4.1: Von oben links nach unten rechts:

(a) O-O-, O-C- und C-C-Paarverteilungsfunktionen von reinem 1,4-Dioxan.

(b - d) O-O-, O-C- und C-C-Paarverteilungsfunktionen von 1,4-Dioxan in der Mischung mit Wasser bei verschiedenen Molenbrüchen x_D .

Molekülen aufgelistet, die ein zentrales 1,4-Dioxan Molekül in einer ersten Solvathülle umgeben. r_0 ist die Position des ersten Minimums der Center-Center Paarverteilungsfunktion von 1,4-Dioxan Molekülen $g_{zzD}(r)$. In reinem flüssigem 1,4-Dioxan ist jedes Molekül in der ersten Solvatschale von ca. 12 anderen 1,4-Dioxan Molekülen umgeben. Dieses weist auf eine Struktur hin, die einer statistischen Packung von Kugeln nahe kommt. Die Veränderung des Molenbruchs x_D führt zu einer Veränderung der laufenden Koordinationszahl n_D und deutet auf die Rolle der Wasserstruktur in der Mischung hin, die schliesslich in der wasserreichen Mischung dominiert. Bei $x_D = 0.3$ beträgt n_D ungefähr 8 und das partielle molare Exzessvolumen der Mischung erreicht seinen niedrigsten Wert [50]. Bei weiterem Absenken des 1,4-Dioxan Molenbruchs x_D entwickelt sich unübersehbar das tetraedrische Wasserstoffbrücken Netzwerk des flüssigen Wassers. Es umhüllt die 1,4-Dioxan Moleküle und führt bei $x_D = 0.1$ zu einer Koordinationszahl von $n_D = 3.5$ (siehe Tabelle (4.2)).

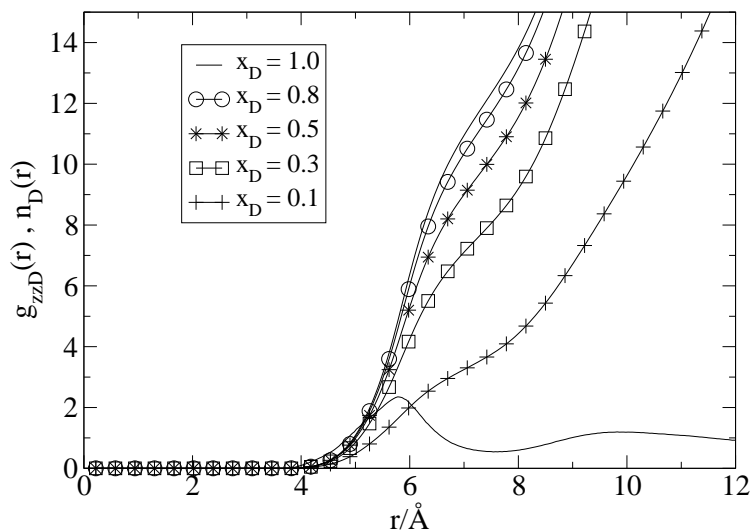


Abbildung 4.2: Center-Center Paarverteilungsfunktion $g_{zzD}(r)$ in reinem 1,4-Dioxan und laufende 1,4-Dioxan - 1,4-Dioxan Koordinationszahlen $n_D(r)$ in verschiedenen 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen bei 298.15 K.

Tabelle 4.2: 1,4-Dioxan - 1,4-Dioxan Koordinationszahlen n_D der ersten Solvathülle beim Abstand r_0 in den verschiedenen 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen.

x_D	n_D	$r_0/\text{\AA}$
1.0	11.9	7.4
0.8	11.2	7.3
0.5	9.6	7.3
0.3	7.6	7.3
0.1	3.5	7.1

4.3 Site-Site Paarverteilungsfunktionen von Wasser in 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen

Hier wird die Korrelation der Wasser Moleküle in 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen verschiedener Zusammensetzungen untersucht. Abb. (4.3(a)) zeigt die mit MC Simulation ermittelten bekannten Site-Site Paarverteilungsfunktionen von reinem *SPC/E* Wasser (W). Mit sinkendem Molenbruch des Wassers, $x_W = 1 - x_D$, bleibt die grundsätzliche Struktur der Wasser Site-Site Paarverteilungsfunktionen erhalten (Abb. (4.3(b - d))). Es werden wachsende Peaks der Site-Site Paarverteilungsfunktionen des Wassers mit sinkender Wasserkonzentration in den Mischungen beobachtet. Das erste Maximum von $g_{OO}(r)$ für $x_W = 0.2$ beträgt 28.6.

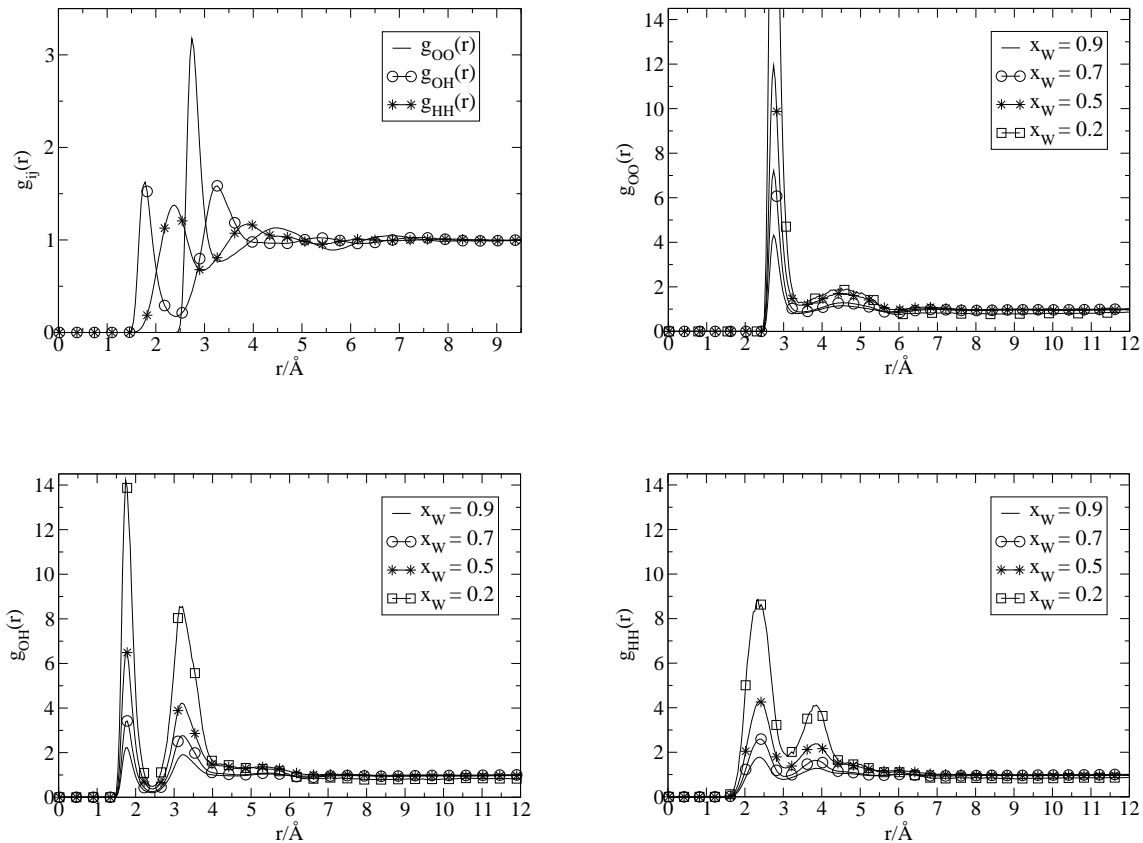


Abbildung 4.3: Von oben links nach unten rechts:

(a) O-O-, O-H- und H-H-Paarverteilungsfunktionen von reinem *SPC/E* Wasser.

(b - d) O-O-, O-H- und H-H-Paarverteilungsfunktionen von *SPC/E* Wasser in der Mischung mit 1,4-Dioxan bei verschiedenen Molenbrüchen x_W .

Die Abb. (4.4) zeigt, dass die laufenden Koordinationszahlen der Wasser Moleküle $n_W(r)$, die gemäss Gleichung (4.2) definiert sind,

$$n_W(r) = 4\pi\rho x_W \int_0^r g_{zzW}(r')r'^2 dr' \quad (4.2)$$

wobei $g_{zzW}(r)$ die Center-Center Paarverteilungsfunktion von zwei Wasser Molekülen in der Mischung ist, mit sinkendem x_W ebenfalls sinken. Abb. (4.4) zeigt zusätzlich die Center-Center Paarverteilungsfunktion von Wasser $g_{zzW}(r)$.

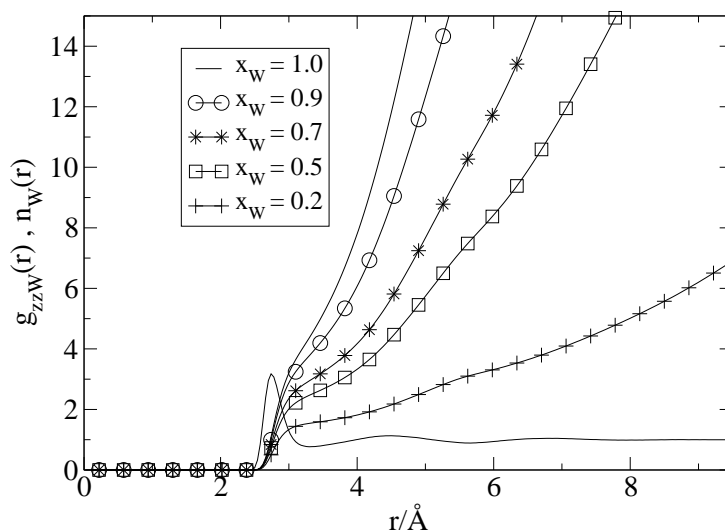


Abbildung 4.4: Center-Center Paarverteilungsfunktion $g_{zzW}(r)$ in reinem Wasser und laufende Wasser - Wasser Koordinationszahlen $n_W(r)$ in verschiedenen 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen bei 298.15 K.

In Tabelle (4.3) sind in Abhängigkeit vom Molbruch x_W die Koordinationszahlen von Wasser Molekülen $n_W(r_0)$ aufgelistet, die ein zentrales Wasser Molekül in einer ersten Solvathülle umgeben. r_0 ist die Position des ersten Minimums der Center-Center Paarverteilungsfunktion von Wasser Molekülen $g_{zzW}(r)$. In reinem Wasser ist jedes Wasser Molekül von ungefähr 4 anderen Wasser Molekülen umgeben. Dieses führt zu der typischen offenen tetraedrischen Wasserstruktur. Absenken der Wasserkonzentration in der gemischten Lösung führt zu sinkenden mittleren Zahlen koordinierter Wasser Moleküle n_W , wie in Tabelle (4.3) gezeigt wird. Im Zusammenhang mit den in Abb. (4.3) gezeigten Site-Site Paarverteilungsfunktionen $g_{ij}(r)$ der Wasser Moleküle in der 1,4-Dioxan - Wasser Mischung und den in Abb. (4.5) gezeigten abstandsabhängigen

Tabelle 4.3: Wasser - Wasser Koordinationszahlen n_W der ersten Solvathülle beim Abstand r_0 in den verschiedenen 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen.

x_W	n_W	$r_0/\text{\AA}$
1.0	4.09	3.2
0.9	3.7	3.3
0.7	2.9	3.3
0.5	2.4	3.4
0.2	1.5	3.4

mittleren Orientierungskorrelationsfunktionen des Wassers in den Mischungen, gibt es Hinweise auf eine sich teilweise verändernde Wasserstruktur in diesen Mischungen. Der MC Schnappschuss eines 1,4-Dioxan - Wasser Ensembles in Abb. (4.6) zeigt ein typisches Arrangement der Moleküle in der Komposition, in der das partielle molare Exzessvolumen sein Minimum hat ($x_D = 0.3$). Miteinander verbundene Ketten von Wasser Molekülen führen bei dieser Zusammensetzung zu einer Koordinationszahl von ungefähr $n_W = 3$.

Ein Vergleich der gemäss Gleichung (4.3) definierten relativen Koordinationszahlen von Wasser $\bar{n}_W(x_W)$ und 1,4-Dioxan $\bar{n}_D(x_D)$ im gemischten Lösungsmittel 1,4-Dioxan - Wasser

$$\bar{n}_\alpha(x_\alpha) = \frac{n_\alpha(x_\alpha)}{n_\alpha(x_\alpha = 1)} * 100 \quad ; \quad \alpha = D, W \quad (4.3)$$

zeigt in Abb. (4.7), dass die schwach ausgeprägte 1,4-Dioxan Struktur mit sinkendem 1,4-Dioxan Gehalt über eine ziemlich weite Mischungsregion erhalten bleibt. Im Gegensatz dazu zerbricht das Wasserstoffbrücken Netzwerk des Wassers bei sinkendem Wassergehalt schon wesentlich zügiger. Das schwach ausgeprägte 1,4-Dioxan Netzwerk bleibt bis $x_D = 0.3$ erhalten. Dort wird das Gefälle von \bar{n}_D schliesslich steiler. Steilheit tritt in der Wasserkurve $\bar{n}_W(x_W)$ bereits bei Zugabe nur weniger Prozent von 1,4-Dioxan auf. Korrespondierende Ergebnisse, die die Struktur der Wasser - 1,4-Dioxan Mischung betreffen, wurden mit Röntgenbeugungsexperimenten [85], sowie aus Studien des partiellen molaren Exzessvolumens [50] erzielt. Sie zeigen, dass das hier verwendete Potentialmodell für reines 1,4-Dioxan und kombiniert mit dem *SPC/E* Wasser Potentialmodell für die Mischungen auch in MC Simulationsexperimenten mit Ionen (siehe folgende Kapitel) verwendet werden kann.

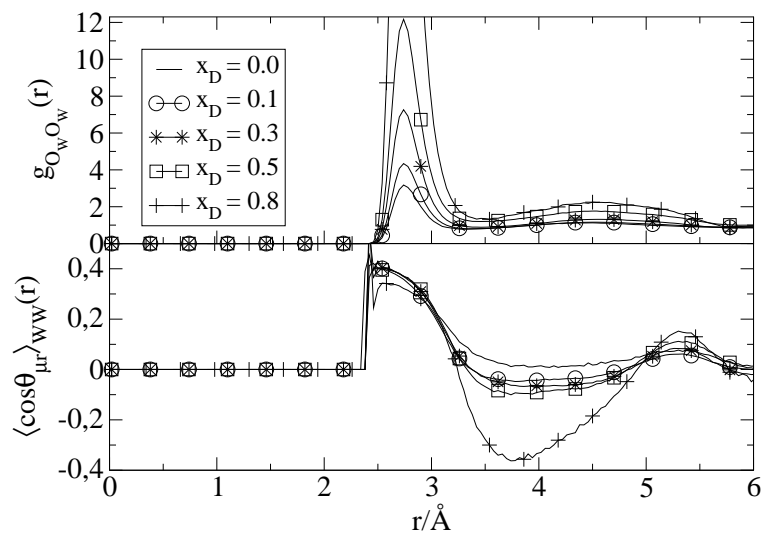


Abbildung 4.5: Vergleich der Center-Center Paarverteilungsfunktionen von Wasser in verschiedenen 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen mit entsprechenden abstandsabhängigen mittleren Orientierungskorrelationsfunktionen.

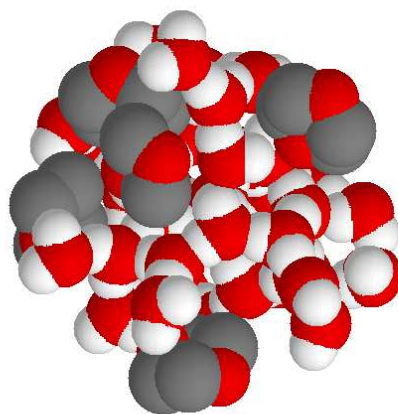


Abbildung 4.6: Schnappschuss der MC Simulation einer 1,4-Dioxan - Wasser Mischung bei $x_W = 0.7$.

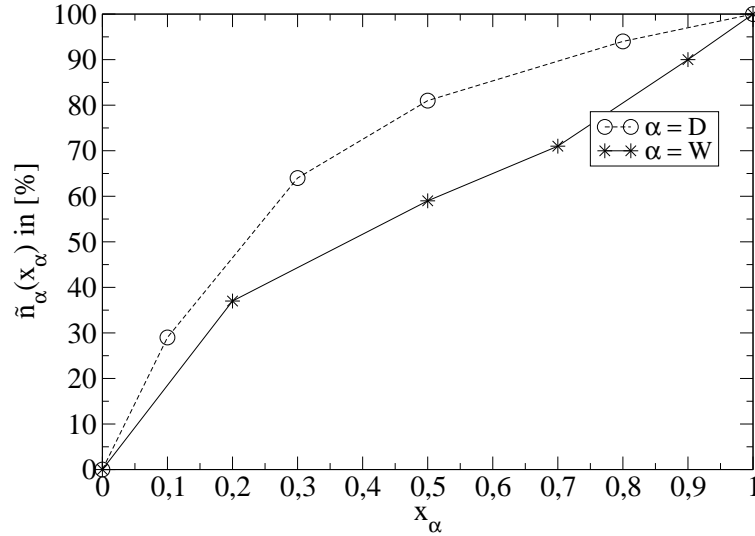


Abbildung 4.7: Relative mittlere Koordinationszahlen \tilde{n}_D (Kreis) von 1,4-Dioxan Molekülen in der ersten Koordinationsschale von 1,4-Dioxan Molekülen und entsprechende Größen für die Wasser Moleküle \tilde{n}_W (Stern), jeweils in Abhängigkeit von den Molenbrüchen x_D bzw. x_W .

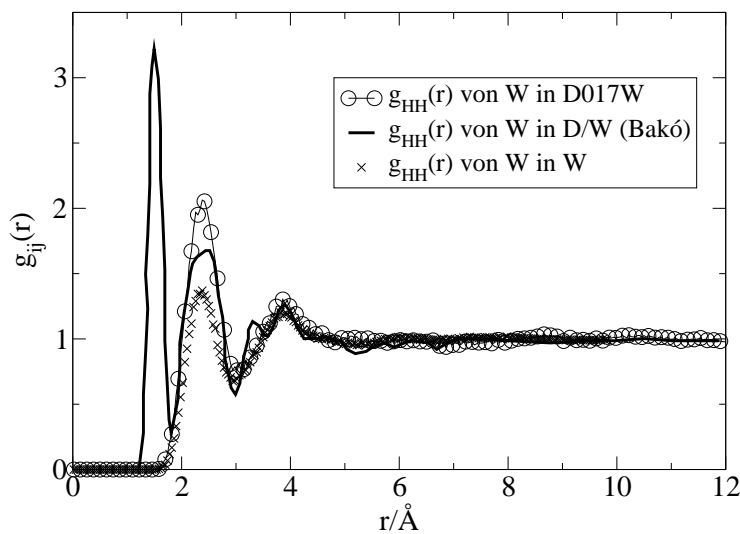


Abbildung 4.8: H-H-Paarverteilungsfunktionen von Wasser in der 1,4-Dioxan - Wasser Mischung mit $x_D = 0.17$ und von reinem Wasser aus MC Simulationen und zum Vergleich aus Neutronenstreuexperimenten [5]. $g_{HH}(r)$ aus Neutronenstreuexperimenten (Linie) zeigt auch den intramolekularen H-H-Peak.

Bakó et al. [5] zeigen H-H-Paarverteilungsfunktionen $g_{HH}(r)$ für reines Wasser und für Wasser in der 1,4-Dioxan - Wasser Mischung mit $x_D = 0.167$, die aus Neutronenstreuexperimenten gewonnen wurden. In Abb. (4.8) wird die aus [5] digitalisierte Kopie der H-H-Paarverteilungsfunktion für Wasser in der 1,4-Dioxan - Wasser Mischung mit entsprechenden, aus MC Simulationen gewonnenen Site-Site Paarverteilungsfunktionen des Wassers aus der Mischung *D017W* und des reinen Wassers verglichen. Die Mischung *D017W* mit $x_D = 0.17$ setzt sich zusammen aus *SPC/E* Wasser und dem im 3. Kapitel dargestellten 14-Site 1,4-Dioxan Potentialmodell *DXC14mLH*.

$g_{HH}(r)$ des Wassers der Mischung aus dem Neutronenstreuexperiment zeigt sowohl die intermolekulare Site-Site Verteilung, als auch einen intramolekularen Peak. Der für die H-H-Paarverteilungsfunktion des Wassers typische erste intermolekulare Peak bei ca. 2.4 Å behält in Experiment und Simulation seine Position und wächst in der Mischung relativ zum reinen Wasser heraus. Dieses Verhalten wird von Bakó et al. ebenfalls als ein Indiz auf eine definiertere geometrische Anordnung der Wasser Moleküle gedeutet. Sie finden für $x_D = 0.167$ eine Wasser-Wasser Koordinationszahl von ca. 2.9, die in den MC Simulationen jedoch erst bei $x_D = 0.3$ erreicht wird und den Unterschied in der Peakhöhe erklären kann. Der zweite typische Peak bei ca. 3.9 Å spaltet im Neutronenstreuexperiment der Mischung zu einem Doppelpeak auf und wird von Bakó et al. vorerst nicht genauer spezifiziert. In den MC Simulationen kommt es bei ca. 3.9 Å, nur zur Bildung eines einfachen Peaks. Doch dies erscheint logisch, da in der MC Simulation über die Site-Site Orientierungen gemittelt wird. Ein Vergleich der Maxima der molekularen Paarverteilungsfunktionen des reinen Wassers und des Wassers in der Mischung zeigt, dass in reinem Wasser mehrere verschiedene Maxima (Abb. (4.9)) und in der Mischung nur ein Maximum (Abb. (4.10)) auftritt. Das heisst, der von Bakó et al. gezeigte Doppelpeak kann von einer definierten Wasser-Wasser Paarkonstellation in der Mischung herrühren, bei der die H-Sites der Wasser Moleküle in die Ecken eines Tetraeders weisen.

Die Wasser-Wasser Koordination spielt in den 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen eine wesentliche Rolle. Sie wird offenbar durch das organische Lösungsmittel beeinflusst, das mit seinen O-Sites in der Lage ist, Wasserstoffbrückenbindungen einzugehen. Im 3. Kapitel wurde bereits auf Tetrahydrofuran und Cyclohexan im Vergleich zu 1,4-Dioxan eingegangen. Im folgenden werden 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen mit Tetrahydrofuran - Wasser Mischungen und mit Cyclohexan - Wasser Mischungen verglichen, um einen tieferen Einblick in die Koordination von organischem Lösungsmittel und Wasser zu erhalten.



Abbildung 4.9: Erstes und zweites Maximum der molekularen Paarverteilungsfunktion in reinem Wasser bei ca. $r_{WW} = 2.7 \text{ \AA}$.

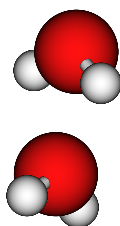


Abbildung 4.10: Maximum der molekularen Paarverteilungsfunktion von Wasser in der 1,4-Dioxan - Wasser Mischung mit $x_D = 0.1$ bei ca. $r_{WW} = 2.7 \text{ \AA}$.

4.4 Vergleich mit MC Simulationen von Tetrahydrofuran - Wasser Mischungen

Tetrahydrofuran (*THF*) und Wasser sind unter Standardbedingungen, genau wie 1,4-Dioxan und Wasser, in jedem Verhältnis mischbar. Die DK sinkt ausgehend von 78.4 in reinem Wasser kontinuierlich bis auf 7.58 in reinem *THF*. Im Gegensatz zu den 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen tritt bei den *THF* - Wasser Mischungen kein Dichtemaximum auf [64]. Jedoch besitzt die Mischung ein "closed-loop" Phasendiagramm [15], das eine von der Temperatur und dem Molenbruch x_T des *THF* abhängige Mischungslücke zwischen $T = 345.0\text{ K}$ und $T = 410.3\text{ K}$, sowie zwischen $x_T = 0.08$ und $x_T = 0.38$ aufweist. Phasentrennung erfolgt in diesem Bereich in eine *THF*-reiche Phase und eine Wasserreiche Phase.

Die MC Simulationen der verschiedenen *THF* - Wasser Mischungen mit $x_T = 0.67$, $x_T = 0.47$, $x_T = 0.25$, $x_T = 0.13$ und $x_T = 0.05$ sind bei experimentellen Dichten [64] unter Standardbedingungen durchgeführt worden. Abb. (4.11(a)) zeigt die Site-Site Paarverteilungsfunktionen des reinen *THF* und Abb. (4.11(b - d)) die Site-Site Paarverteilungsfunktionen des *THF* in den Mischungen mit Wasser. Mit abnehmendem Gehalt an *THF* sinken die Peaks der Site-Site Paarverteilungsfunktionen des *THF* auf gleiche Weise wie die des 1,4-Dioxan in den Mischungen mit Wasser (Abb. (4.1)). Die Peaks der Site-Site Paarverteilungsfunktionen des Wassers in den *THF* - Wasser Mischungen (Abb. (4.12(b - d))) bleiben charakteristisch, wachsen jedoch mit abnehmendem Wassergehalt gegenüber den Peaks des reinen Wassers (Abb. (4.12(a))). Dennoch bleiben sie niedriger als die entsprechenden Peaks in den 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen (Abb. (4.3)). Die Minima der einzelnen Site-Site Paarverteilungsfunktionen des Wassers bleiben im Gegensatz zu den 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen in den *THF* - Wasser Mischungen beinahe unverändert. Dieses kann darauf hindeuten, dass das Wasser in den *THF* - Wasser Mischungen seine typische Wasserstruktur teilweise behält.

Abb. (4.13) zeigt die relativen mittleren Koordinationszahlen $\bar{n}_\alpha(x_\alpha)$ (siehe Gleichung (1.53) bzw. Gleichung (4.3)) von *THF* (T) und von Wasser (W) in Abhängigkeit vom Molenbruch der jeweils betrachteten Mischungskomponente. Der Verlauf von $\bar{n}_T(x_T)$ entspricht dem von $\bar{n}_D(x_D)$ in Abb. (4.7). Jedoch verhält sich das Wasser unterschiedlich. Der steile Abfall von \bar{n}_W mit abnehmendem x_W in den 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen (Abb. (4.7)) ist in den *THF* - Wasser Mischungen (Abb. (4.13)) nicht vorhanden. \bar{n}_W zeigt in den *THF* - Wasser Mischungen über einen grossen Mischungsbereich höhere Werte als in den 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen und nimmt mit abnehmendem x_W moderat ab. Auch dieses kann ein Hinweis auf eine sich zumindest in Teilen nicht verändernde Wasserstruktur, zum Beispiel innerhalb von Wasseraggregaten in den *THF* - Wasser Mischungen sein.

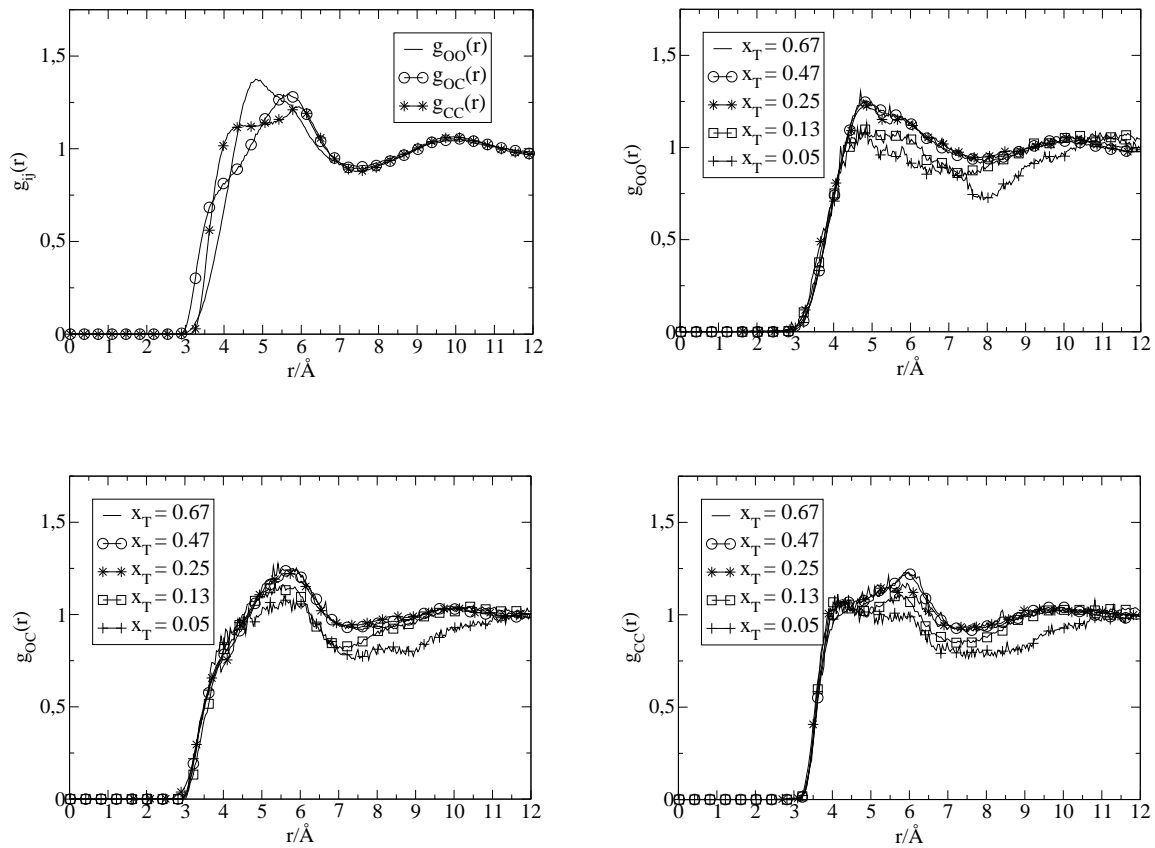


Abbildung 4.11: Von oben links nach unten rechts:

(a) O-O-, O-C- und C-C-Paarverteilungsfunktionen von reinem Tetrahydrofuran.

(b - d) O-O-, O-C- und C-C-Paarverteilungsfunktionen von Tetrahydrofuran in der Mischung mit Wasser bei verschiedenen Molenbrüchen x_T .

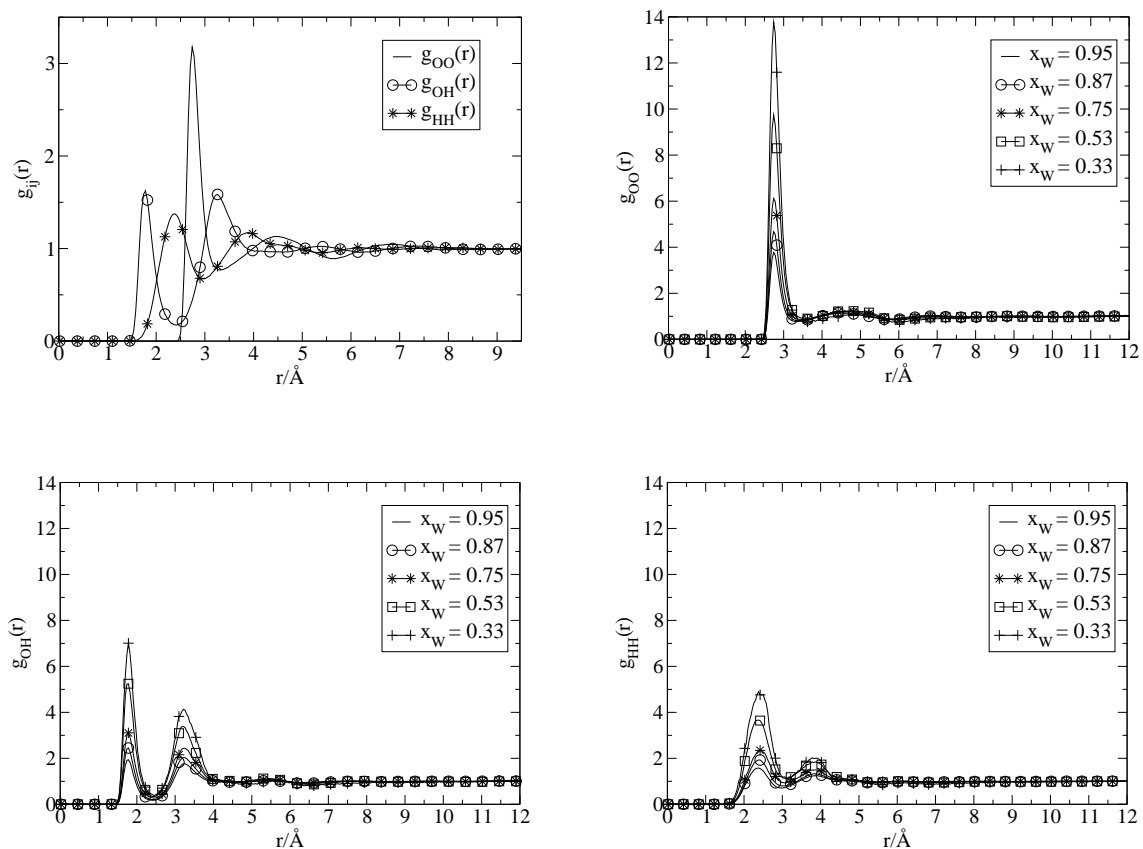


Abbildung 4.12: Von oben links nach unten rechts:

- (a) O-O-, O-H- und H-H-Paarverteilungsfunktionen von reinem *SPC/E* Wasser.
- (b - d) O-O-, O-H- und H-H-Paarverteilungsfunktionen von *SPC/E* Wasser in der Mischung mit Tetrahydrofuran bei verschiedenen Molenbrüchen x_W .

Takamuku et al. [83] finden in *THF* - Wasser Mischungen Wasseraggregate. Sie ermitteln aufgrund von durchgeführten Röntgenbeugungsexperimenten, dass in den *THF* - Wasser Mischungen, im Gegensatz zu den 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen, die Anzahl der Wasserstoffbrückenbindungen mit sinkendem x_W auf moderatere Weise abnimmt. Zusammen mit Ergebnissen aus ihren Neutronenstreuungsmessungen deutet dies nur in den *THF* - Wasser Mischungen auf eine signifikante Bildung von Wasseraggregaten hin. Die moderate Zerstörung der Netzwerkstruktur des Wassers durch *THF* beschreiben sie darüber hinaus auch mit Hilfe der geringeren Molekülgrösse des *THF* Moleküls und dem Vorhandensein von nur einem O-Site im *THF* Molekül.

Relaxationsmessungen [83] unterstreichen das Vorhandensein von Wasseraggregaten in den *THF* - Wasser Mischungen, denn sie zeigen, dass die Rotationsbewegungen der Wasser Moleküle in den *THF* - Wasser Mischungen stärker eingeschränkt sind als in den 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen.

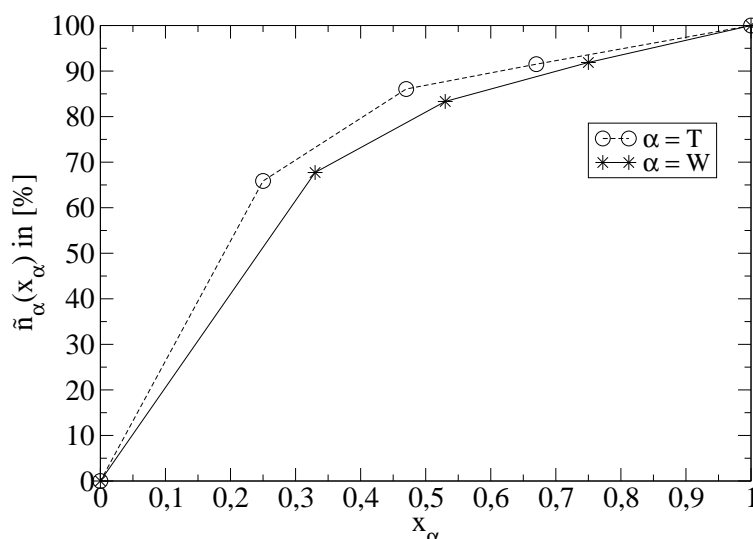


Abbildung 4.13: Relative mittlere Koordinationszahlen von Tetrahydrofuran Molekülen und Wasser Molekülen, jeweils in Abhängigkeit von den Molenbrüchen x_T bzw. x_W (die Darstellungsweise entspricht Abb. (4.7)).

4.5 Vergleich mit MC Simulationen von Cyclohexan - Wasser Mischungen

Cyclohexan und Wasser sind praktisch nicht ineinander löslich. Aufgrund der Hohlraum-bildung ist Cyclohexan in Wasser noch geringer löslich, als Wasser in Cyclohexan. Dennoch ist es sowohl experimentell, als auch in der Simulation möglich Cyclohexan und Wasser zu mischen. Allerdings findet im Experiment Entmischung unter Ausbildung von zwei Phasen statt. In der Simulation ist der Entmischungsvorgang ein langwieriger Prozess. Während einer Pseudogleichgewichtsphase, in der der Druck im System ausgeglichen ist und sich die Energie in nur sehr kleinen Schritten verändert, können Paarverteilungsfunktionen gewonnen werden, die Auskunft über die Nichtlöslichkeit auf molekularer Ebene geben. Die MC Simulation von Cyclohexan - Wasser Mischungen dient dem Vergleich mit 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen und *THF* - Wasser Mischungen und soll hilfreich sein bei der Ergründung der durch 1,4-Dioxan veränderten Wasserstruktur.

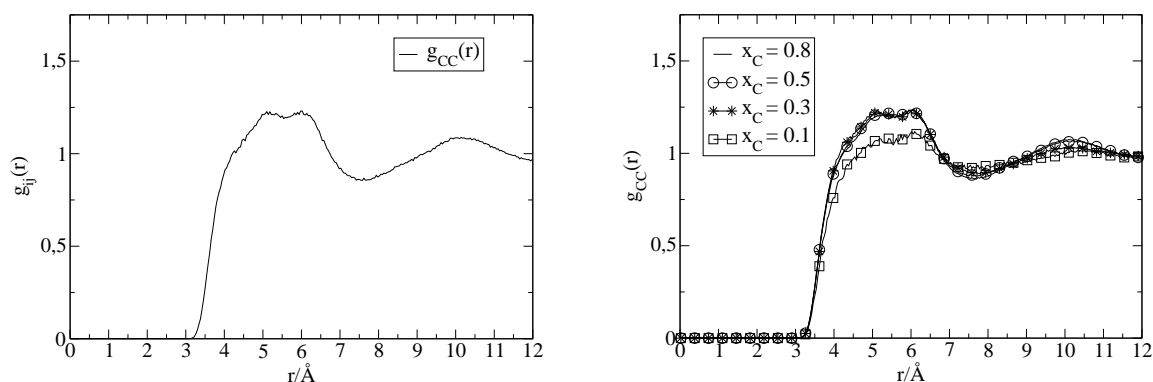


Abbildung 4.14:

- (a) C-C-Paarverteilungsfunktion von reinem Cyclohexan.
- (b) C-C-Paarverteilungsfunktionen von Cyclohexan in der Mischung mit Wasser bei verschiedenen Molenbrüchen x_C von Cyclohexan.

Die MC Simulationen der verschiedenen Cyclohexan (C) - Wasser Mischungen mit $x_C = 0.8$, $x_C = 0.5$, $x_C = 0.3$ und $x_C = 0.1$ sind bei den experimentellen Dichten entsprechender 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen unter Standardbedingungen durchgeführt worden. Abb. (4.14(a)) zeigt die Site-Site Paarverteilungsfunktion des reinen Cyclohexans und Abb. (4.14(b)) die Site-Site Paarverteilungsfunktionen des Cyclohexans in den Mischungen mit Wasser. Mit abnehmendem Gehalt an Cyclohexan verändern sich die Peaks der Site-Site Paarverteilungsfunktionen des Cyclohexans nur geringfügig. Die Peaks der Site-Site Paarverteilungsfunktionen des Wassers in den Cyclohexan - Wasser

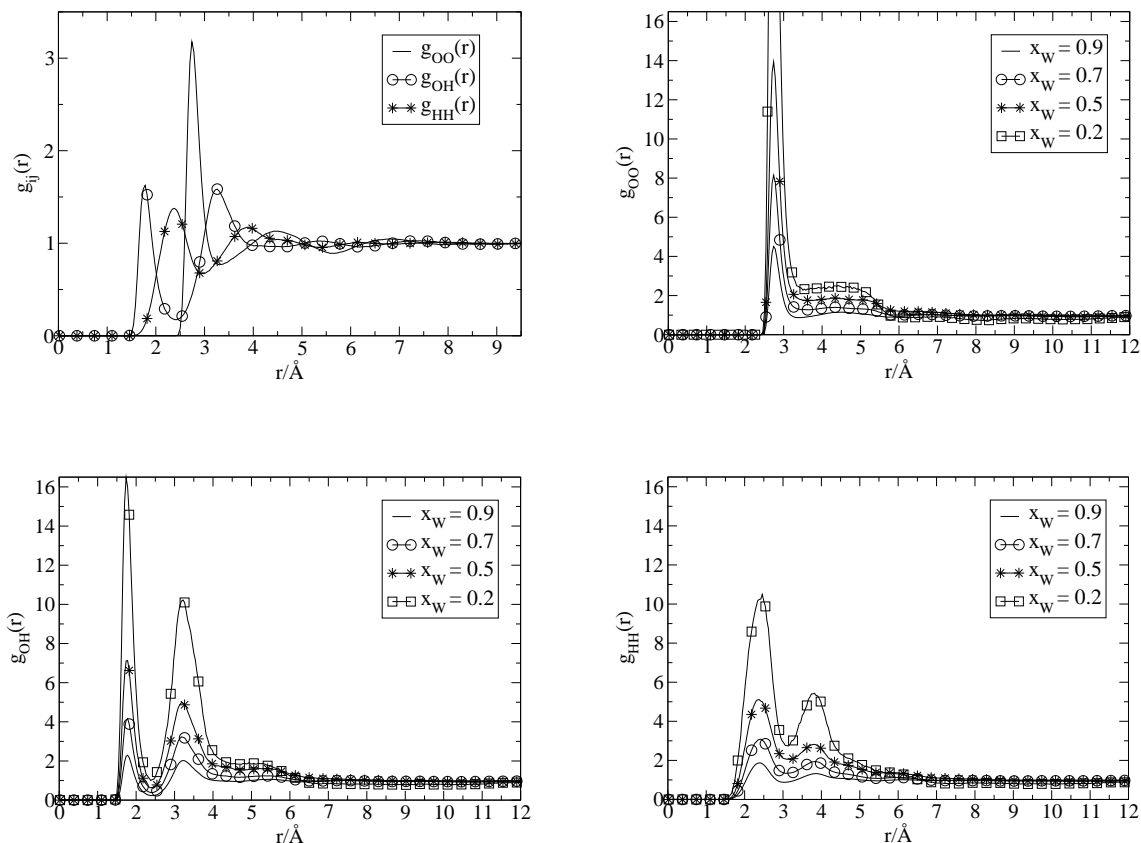


Abbildung 4.15: Von oben links nach unten rechts:

- (a) O-O-, O-H- und H-H-Paarverteilungsfunktionen von reinem *SPC/E* Wasser.
 (b - d) O-O-, O-H- und H-H-Paarverteilungsfunktionen von *SPC/E* Wasser in der Mischung mit Cyclohexan bei verschiedenen Molenbrüchen x_W .

Mischungen (Abb. (4.15(b - d))) wachsen mit abnehmendem Wassergehalt gegenüber den Peaks des reinen Wassers (Abb. (4.15(a))) und überragen die entsprechenden Peaks in den 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen (Abb. (4.3(b - d))). Das erste Maximum von $g_{OO}(r)$ für $x_W = 0.2$ beträgt 34.5. Die Minima der einzelnen Site-Site Paarverteilungsfunktionen des Wassers verändern sich in ihren Höhen mit abnehmendem Wassergehalt in den Mischungen deutlich, sodass bei $g_{OO}(r)$ für $x_W = 0.2$ fast kein erstes Minimum mehr vorliegt. Ansatzweise ist ein solches Verhalten der Site-Site Paarverteilungsfunktionen des Wassers ebenfalls in den 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen erkennbar (Abb. (4.3(b - d))). Dieses kann auf den Entmischungsprozess aber auch auf eine beginnende Veränderung der Wasserstruktur in den Cyclohexan - Wasser Mischungen hindeuten.

Abb. (4.16) zeigt die relativen mittleren Koordinationszahlen $\bar{n}_\alpha(x_\alpha)$ (siehe Gleichung

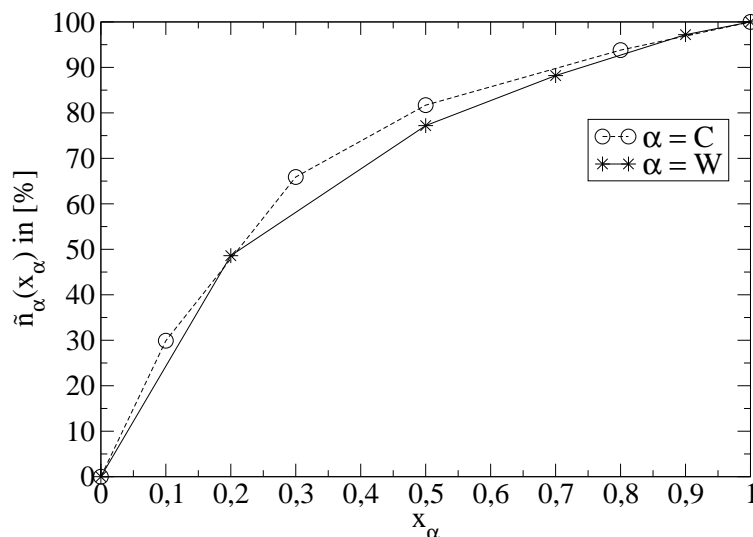


Abbildung 4.16: Relative mittlere Koordinationszahlen von Cyclohexan Molekülen und Wasser Molekülen, jeweils in Abhängigkeit von den Molenbrüchen x_C bzw. x_W (die Darstellungweise entspricht Abb. (4.7)).

(1.53) bzw. Gleichung (4.3)) von Cyclohexan (C) und von Wasser (W) in Abhängigkeit vom Molenbruch der jeweils betrachteten Mischungskomponente. Der Verlauf von $\bar{n}_C(x_C)$ entspricht dem von $\bar{n}_D(x_D)$ in Abb. (4.7) und dem von $\bar{n}_T(x_T)$ in Abb. (4.13). Das Wasser verhält sich ähnlich dem Wasser in den Mischungen mit *THF*, wenn auch \bar{n}_W über den gesamten Mischungsbereich höhere Werte zeigt. Site-Site Paarverteilungsfunktionen zwischen einem C-Site des Cyclohexan Moleküls und dem O-Site des Wasser Moleküls bewegen sich um 1 herum und zeigen keinen Peak. MC Schnappschüsse von Cyclohexan - Wasser Mischungen zeigen Wasseraggregate in Form von Clustern und Verkettungen ohne Brückenbildung zu den Cyclohexan Molekülen.

Abb. (4.17) vergleicht die mittleren Koordinationszahlen von Wassermolekülen um ein 1,4-Dioxan-, um ein Tetrahydrofuran- und um ein Cyclohexan Molekül in Abhängigkeit von den Molenbrüchen der organischen Mischungskomponente. Der Vergleich belegt die besondere Vorliebe der *THF* Moleküle zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen in den *THF*-reichen Mischungen, sowie den Verzicht auf Brückenbindungen zwischen Cyclohexan und Wasser. 1,4-Dioxan nimmt eine Mittelstellung ein.

Das Wasser bildet in den Mischungen Aggregate in Form von Verkettungen oder Clustern. Die Site-Site Paarverteilungsfunktionen des Wassers in den Mischungen zeigen von *THF* über 1,4-Dioxan nach Cyclohexan höhere Peaks aufgrund der Bildung von

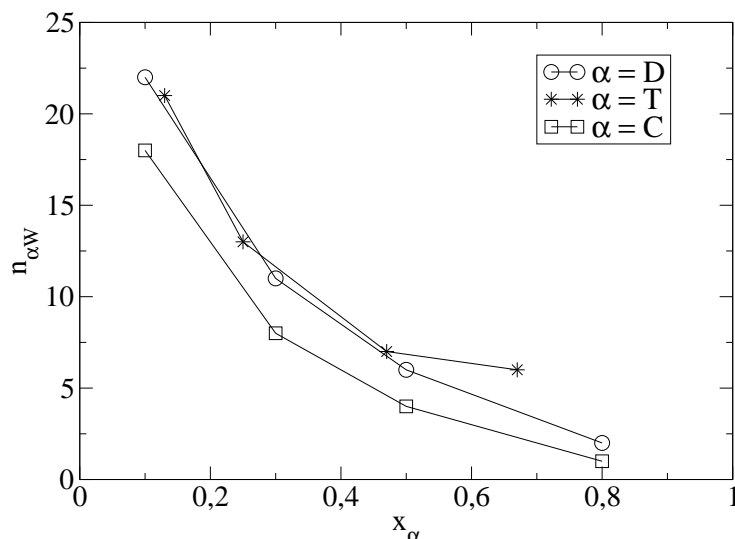


Abbildung 4.17: Mittlere Koordinationszahlen von Wassermolekülen um ein 1,4-Dioxan-, ein Tetrahydrofuran- bzw. ein Cyclohexanmolekül, jeweils in Abhängigkeit von den Molenbrüchen x_D , x_T bzw. x_C .

Wasseraggregaten mit unterschiedlichen Neigungen zur Brückenbindung an die organische Mischungskomponente. Sie zeigen ebenfalls von *THF* über 1,4-Dioxan nach Cyclohexan sich zunehmend stärker verändernde Minima, möglicherweise aufgrund der Grösse und Form der gebildeten Wasseraggregate. Die Interpretation der Peakhöhen zusammen mit den Minima in den Site-Site Paarverteilungsfunktionen des Wassers in den Mischungen führt zu einem Bild mit lockeren Wasserstoffbrückenbindungen zwischen 1,4-Dioxan und Wasserverkettungen, mit festeren Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Tetrahydrofuran und Wasserclustern und mit nicht existierenden Brückenbindungen zwischen Cyclohexan und verschiedenen Wasseraggregaten. Die CH_2 -Gruppen am 1,4-Dioxan fördern offenbar die Bindungslosigkeit und die beiden O-Sites bewirken, dass 1,4-Dioxan und Wasser ineinander löslich sind.

Die aus den MC Simulationen gewonnenen Daten über die mittlere innere Exzessenergie der 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen, der Tetrahydrofuran - Wasser Mischungen und der Cyclohexan - Wasser Mischungen in Abhängigkeit vom Molenbruch der organischen Mischungskomponente in Tabelle (4.4) zeigen, auch in ihren Lennard-Jones- und Coulomb-Anteilen, einen einheitlichen Verlauf und liegen zwischen den Werten für die reinen Komponenten.

Tabelle 4.4: Mittlere innere Exzessenergie $\langle U^{ex} \rangle$, ihr Lennard-Jones-Anteil $\langle U_{LJ}^{ex} \rangle$ und ihr Coulomb-Anteil $\langle U_C^{ex} \rangle$, der 1,4-Dioxan - Wasser Mischung (D/W), der Tetrahydrofuran - Wasser Mischung (T/W) und der Cyclohexan - Wasser Mischung (C/W) (jeweils mit *SPC/E* Wasser) in Abhängigkeit vom Molenbruch x_α der organischen Mischungskomponente α .

x_α	D/W			T/W			C/W		
	$\frac{\langle U^{ex} \rangle}{kJmol^{-1}}$	$\frac{\langle U_{LJ}^{ex} \rangle}{kJmol^{-1}}$	$\frac{\langle U_C^{ex} \rangle}{kJmol^{-1}}$	$\frac{\langle U^{ex} \rangle}{kJmol^{-1}}$	$\frac{\langle U_{LJ}^{ex} \rangle}{kJmol^{-1}}$	$\frac{\langle U_C^{ex} \rangle}{kJmol^{-1}}$	$\frac{\langle U^{ex} \rangle}{kJmol^{-1}}$	$\frac{\langle U_{LJ}^{ex} \rangle}{kJmol^{-1}}$	$\frac{\langle U_C^{ex} \rangle}{kJmol^{-1}}$
0.0	-47.9	9.2	-57.1	-47.9	9.2	-57.1	-47.9	9.2	-57.1
0.05				-46.5	7.1	-53.6			
0.1	-46.1	4.7	-50.8				-44.4	4.0	-48.5
0.13				-44.8	3.9	-48.6			
0.25				-42.6	-0.2	-42.4			
0.3	-43.7	-3.8	-39.8				-39.8	-5.4	-34.4
0.47				-38.0	-8.4	-29.6			
0.5	-41.2	-12.0	-29.2				-37.2	-14.6	-22.6
0.67				-35.1	-15.3	-19.8			
0.8	-38.2	-24.0	-14.2				-34.9	-28.3	-6.6
1.0	-37.2	-31.7	-5.5	-29.6	-26.6	-3.1	-36.7	-36.7	0.0

4.6 Wasserstoff-Brückenbindungen und CH_2 -O-Koordinationen in den Mischungen

Eine Analyse möglicher Wasserstoffbrückenbindungen und möglicher CH_2 -O-Koordinationen zwischen einem organischen Molekül α und Wasser (W) in den 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen, sowie in den *THF* - Wasser- und Cyclohexan - Wasser Mischungen kann weiteren Aufschluss geben über die Unterschiedlichkeit der gemischten Systeme.

Die Abbildungen (4.18) - (4.20) zeigen mit abnehmendem Wassergehalt in den Mischungen O_α - H_W -Paarverteilungsfunktionen (mit Kreis), die Auskunft über die Neigung zur Wasserstoffbrückenbindung zwischen Molekül α und Wasser in den Mischungen geben, sowie die C_α - O_W -Paarverteilungsfunktionen (mit Stern), die die CH_2 -O-Koordinationen zwischen Molekül α und Wasser beschreiben. Die O_α - H_W -Paarverteilungsfunktionen (mit Kreis) treten bei Cyclohexan - Wasser selbstverständlich nicht auf. Zum Vergleich sind im "Inset" der Abbildungen die O_W - H_W -Paarverteilungsfunktionen des Wassers in den Mischungen zu sehen, die Auskunft über die Wasserstoffbrückenbindungen im Wasser geben.

Ein Vergleich aller Paarverteilungsfunktionen in den Abbildungen (4.18) - (4.20) zeigt, dass die O_W - H_W -Paarverteilungsfunktionen (im "Inset") Peakhöhen aufweisen, die in allen Mischungen auf bevorzugte Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Wasser Molekülen hindeuten. In den 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen (Abb. (4.18)) möglicherweise unter Ausbildung von miteinander verbundenen Wasserketten, angedeutet durch die bei Abnahme des Wassergehalts stark herauswachsenden O_W - H_W -Peaks und den steilen Verlauf der relativen mittleren Koordinationszahlen in Abb. (4.7). MC Schnappschüsse wie in Abb. (4.6) belegen dies. In den *THF* - Wasser Mischungen (Abb. (4.19)) treten die Wasserstoffbrückenbindungen möglicherweise unter Ausbildung von Wasseraggregaten auf, angedeutet durch die bei Abnahme des Wassergehalts mässig herauswachsenden Peaks der O_W - H_W -Paarverteilungsfunktionen und den moderaten Verlauf der relativen mittleren Koordinationszahlen in Abb. (4.13). MC Schnappschüsse lassen hier hauptsächlich grössere aneinander hängende Wasserverbände erkennen. Die Cyclohexan - Wasser Mischungen (Abb. (4.20)) zeigen den 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen entsprechende O_W - H_W -Paarverteilungsfunktionen und einen den *THF* - Wasser Mischungen entsprechenden moderaten Verlauf der relativen mittleren Koordinationszahlen in Abb. (4.16). MC Schnappschüsse zeigen hier eindeutige Wasseraggregation in weiträumigen Verbänden.

Koordinationen zwischen 1,4-Dioxan Molekülen bzw. *THF* Molekülen und Wasser sind sekundärer Natur und treten in den Cyclohexan (C) - Wasser Mischungen nicht auf. Die C_C - O_W -Paarverteilungsfunktionen zeigen den typischen Verlauf bei Gleichverteilung (Abb. (4.20)). Zwischen Cyclohexan Molekülen und Wasser existiert keine Nahordnung, da Cyclohexan nicht hydratisiert ist. Schwankungen im Kurvenverlauf sind auf Strukturierungseffekte zurückzuführen, die um so deutlicher erkennbar werden, je weniger Wasser in der Mischung vorhanden ist.

Die Koordinationen zwischen 1,4-Dioxan Molekülen bzw. *THF* Molekülen und Wasser können auf zwei verschiedene Weisen gebildet werden. Einerseits mit dem H-Site des Wassers als Protonendonator (siehe O_α - H_W -Paarverteilungsfunktionen (mit Kreis)) und andererseits mit dem O-Site des Wassers als Protonenakzeptor (siehe C_α - O_W -Paarverteilungsfunktionen (mit Stern)). In den 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen sind diese Koordinationen nur schwach ausgeprägt (Abb. (4.18)). Die bereits in wasserreichen 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen vorhandene bevorzugt parallele Lage von zwei Wasser Molekülen (Abb. (4.10)) scheint die Bindungsfähigkeit des Wassers an das 1,4-Dioxan Molekül zu schwächen. Ist sehr wenig Wasser vorhanden, so fungiert dieses in der Mischung als schwacher Protonendonator und es kann zu einer Wasserstoffbrückenbindung zwischen einem O-Site des 1,4-Dioxan und dem Wasser kommen. In den *THF* - Wasser Mischungen stellt sich der Sachverhalt anders dar (Abb. (4.19)). Hier kommt es, sicher auch aufgrund des Dipolcharakters des *THF* in den wasserarmen Mischungen zur eindeutigen Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen dem O-Site des *THF* und dem Wasser als Protonendonator.

Die dargelegten Zusammenhänge deuten auf Mikroheterogenitäten in allen drei betrachteten Mischungen hin. Sie belegen, dass in den *THF* - Wasser Mischungen offenbar Hydratation der *THF* Moleküle in der Weise stattfindet, dass Wasser Moleküle der vorhandenen Wasseraggregate als Protonendonator Wasserstoffbrückenbindungen mit *THF* Molekülen eingehen. In den 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen tritt hydrophobe Hydratation der 1,4-Dioxan Moleküle auf bei gleichzeitig veränderter Wasserstruktur. Zwischen Cyclohexan Molekülen und Wasser findet keine Hydratation statt.

Äquivalent zu den dargelegten Unterschieden in den gemischten Systemen sind die Unterschiede der in den Abbildungen (4.3), (4.12) und (4.15) gezeigten Site-Site Paarverteilungsfunktionen des Wassers in diesen Mischungen. Mit abnehmendem Wassergehalt herauswachsende Maxima sind für alle betrachteten Mischungen charakteristisch. Die Kurvenverläufe in den *THF* - Wasser Mischungen (Abb. (4.12)) zeigen keine zusätzlichen Unterschiede. Geringfügig wachsende Minima treten mit abnehmendem Wassergehalt in den 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen (Abb. (4.3)) auf. Auffällig wachsende und verschwindende Minima treten schliesslich mit abnehmendem Wassergehalt in den Cyclohexan - Wasser Mischungen (Abb. (4.15)) auf.

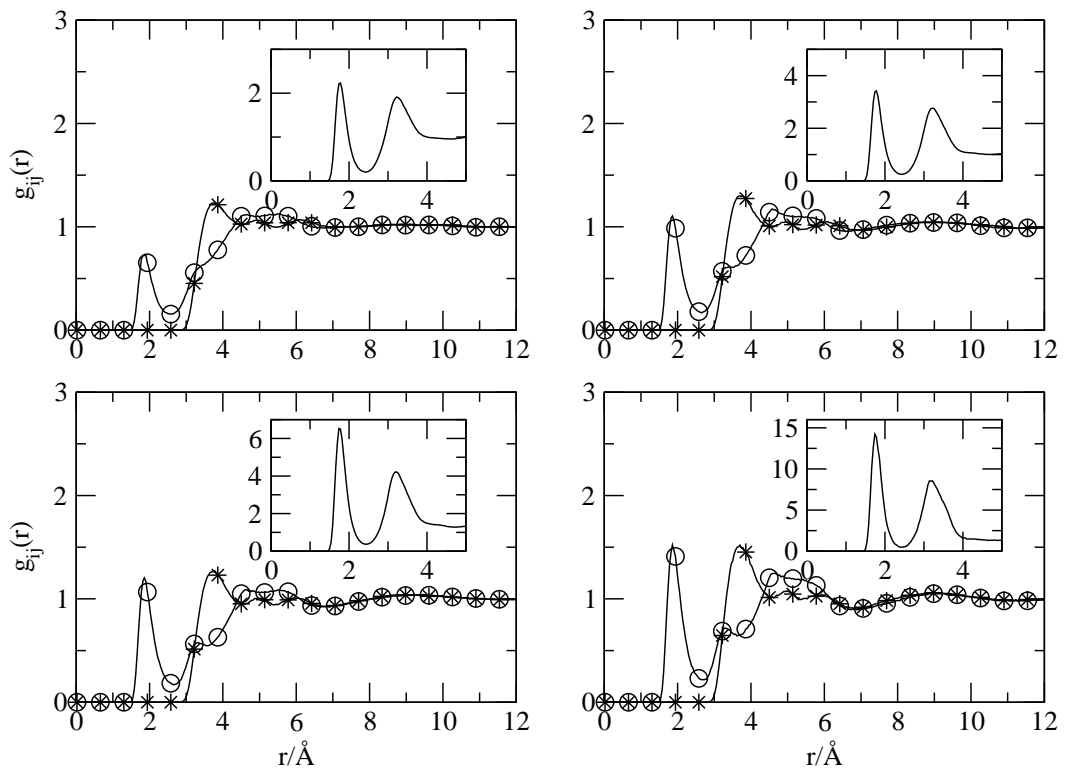


Abbildung 4.18: O_W-H_W- ("Inset"), O_D-H_W- (Kreis) und C_D-O_W- (Stern) Paarverteilungsfunktionen in verschiedenen 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen. Molenbrüche des 1,4-Dioxan von oben links nach unten rechts: $x_D = 0.1$, $x_D = 0.3$, $x_D = 0.5$ und $x_D = 0.8$.

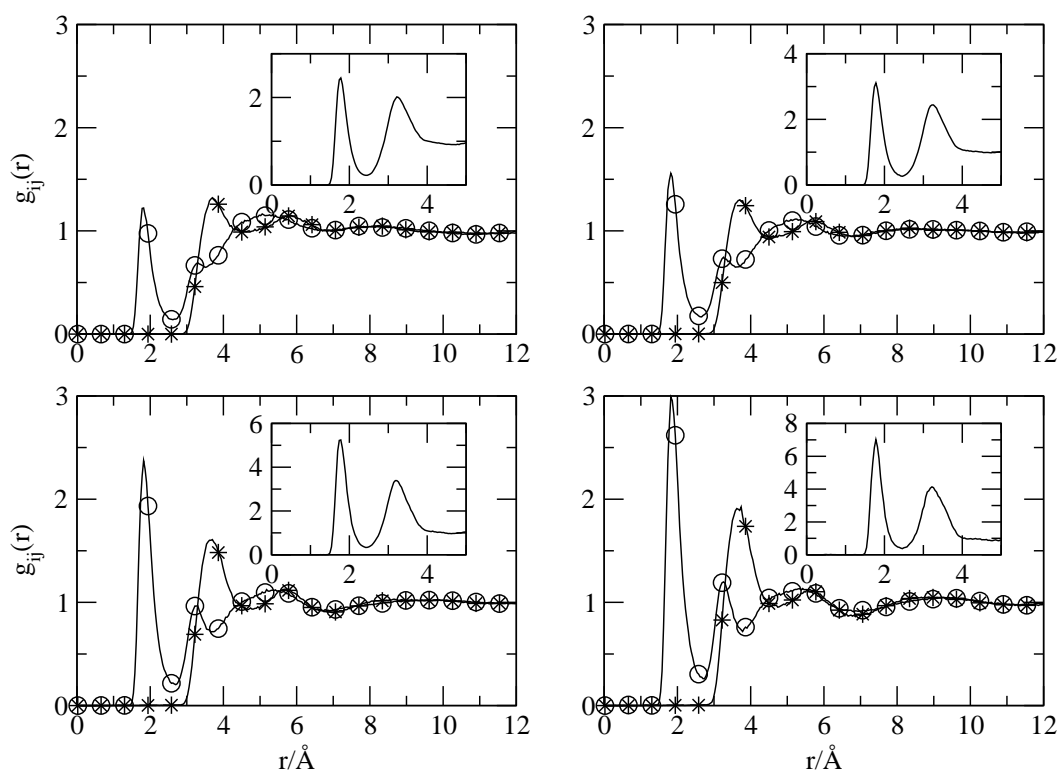


Abbildung 4.19: O_W-H_W - ("Inset"), O_T-H_W - (Kreis) und C_T-O_W - (Stern) Paarverteilungsfunktionen in verschiedenen Tetrahydrofuran - Wasser Mischungen. Molenbrüche des Tetrahydrofuran von oben links nach unten rechts: $x_T = 0.13$, $x_T = 0.25$, $x_T = 0.47$ und $x_T = 0.67$.

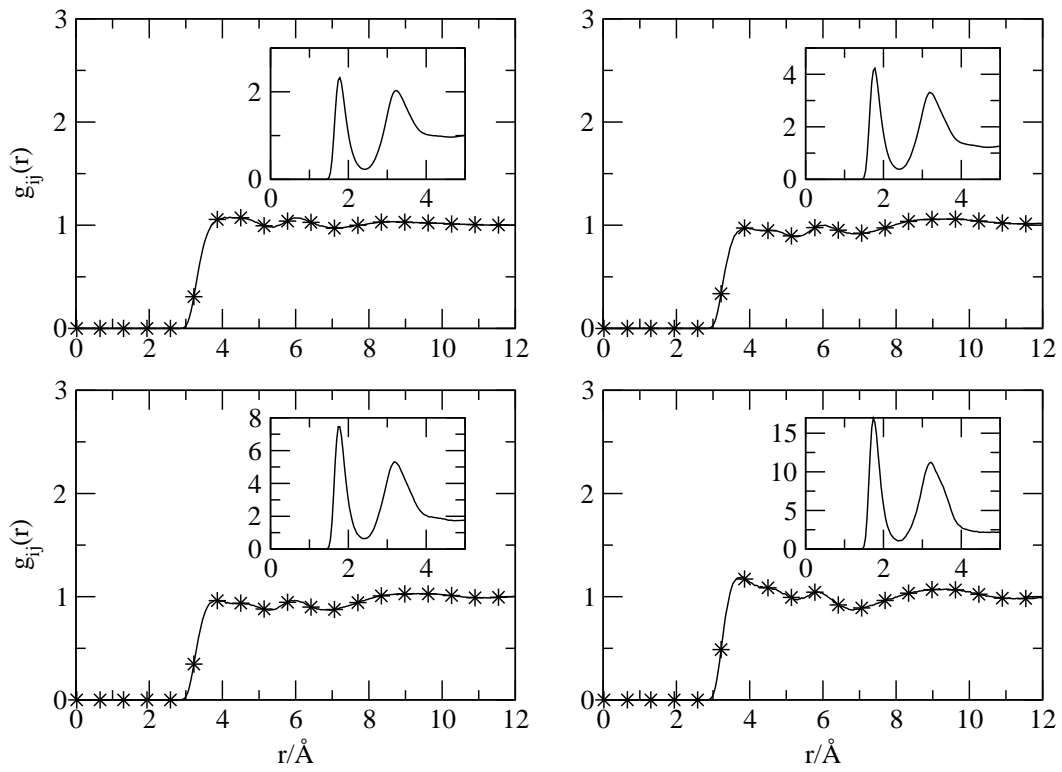


Abbildung 4.20: O_W-H_W - ("Inset") und C_C-O_W - (Stern) Paarverteilungsfunktionen in verschiedenen Cyclohexan - Wasser Mischungen. Molenbrüche des Cyclohexan von oben links nach unten rechts: $x_C = 0.1$, $x_C = 0.3$, $x_C = 0.5$ und $x_C = 0.8$.

Kapitel 5

1,4-Dioxan - Wasser Mischungen mit Integralgleichungsmethoden

5.1 Anwendung der Ornstein-Zernike Integralgleichung

Die Untersuchung von 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen mit Integralgleichungsmethoden erfolgt auf drei verschiedenen Abstraktionsebenen. Zunächst werden die grossen 1,4-Dioxan Moleküle (HK_D) und die kleinen Wasser Moleküle (HK_W) durch harte Kugeln mit "Moleküldurchmessern" von jeweils 6.7 Å und 3.17 Å beschrieben. Unter Anwendung der Ornstein-Zernike (OZ) Integralgleichung in PY-Näherung (siehe Kap. (1.2.3)) werden die HK_D - HK_D -Paarverteilungsfunktionen und die HK_W - HK_W -Paarverteilungsfunktionen vier verschiedener dichter Mischungen mit Molenbrüchen von jeweils $x(HK_D) = 0.99$, $x(HK_D) = 0.7$, $x(HK_D) = 0.3$ und $x(HK_D) = 0.01$ ermittelt. Die Molenbrüche der HK_W ergeben sich gemäss $x(HK_W) = 1 - x(HK_D)$.

Die Lösung der OZ Integralgleichung in PY-Näherung für diese Mischungen führt zu den in Abb. (5.1) dargestellten Paarverteilungsfunktionen der HK_W (links) und der HK_D (rechts), aus denen interessante Rückschlüsse gezogen werden können. Es fällt auf, dass die Maxima der HK_W - HK_W -Paarverteilungsfunktionen beim Kontaktabstand der HK_W Teilchen niedriger sind, als die Maxima der HK_D - HK_D -Paarverteilungsfunktionen beim Kontaktabstand der HK_D Teilchen. Offenbar schieben die kleinen Kugeln die grossen Kugeln stärker zusammen.

Die HK_W - HK_W -Paarverteilungsfunktion der "wasserreichen" $x(HK_W) = 0.99$ -Mischung hat ihr erstes Minimum bei ca. 1.5 Å, und ihr zweites Minimum bei ca. 2.5 Å. Erstes und zweites Minimum der HK_D - HK_D -Paarverteilungsfunktion der "dioxanreichen" $x(HK_D) = 0.99$ -Mischung liegen bei jeweils ca. 3.2 Å und 5.2 Å. Betrachtet man nur die Paarverteilungsfunktionen der kleinen "Wasser Moleküle" (Abb. (5.1), links), so erkennt man, dass die Minima bei abnehmendem "Wassergehalt" bereits bei $x(HK_W) = 0.7$ verschwunden sind und bei sehr geringem "Wassergehalt" ($x(HK_W) = 0.01$) bei ca. 2.4 Å

und 4.4 Å wieder auftreten. Die Abstände der Minima dieser Paarverteilungsfunktionen passen sich dem Durchmesser der im Überschuss vorliegenden Teilchensorte an. Die Nahordnungsstruktur der HK_W wird bereits bei $x(HK_W) = 0.7$ durch die vorhandenen HK_D zerstört. Bei $x(HK_D) = 0.7$ (Abb. (5.1), rechts) ist die strukturierte Nahordnung der HK_D noch vollständig erhalten. Erst bei $x(HK_D) = 0.01$ ist sie nicht mehr vorhanden, und die HK_D - HK_D -Paarverteilungsfunktion der $x(HK_D) = 0.01$ - Mischung hat sich im Gang ihrer Minima dem Durchmesser der HK_W angepasst. Offenbar zerstören erst sehr viele kleine HK_W die Nahordnungsstruktur der grossen HK_D , doch bereits wenige grosse HK_D zerstören die strukturierte Nahordnung der kleinen HK_W .

In den MC Simulationen der 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen wird die stabile Struktur des 1,4-Dioxans und die fragile Struktur des Wassers auch in den mässig zunehmenden Peakhöhen der 1,4-Dioxan Site-Site-Paarverteilungsfunktionen (Abb. 4.1) und den stark zunehmenden Peakhöhen der Wasser Site-Site-Paarverteilungsfunktionen (Abb. 4.3) bei Abnahme des Wassergehalts sichtbar. Die mit der OZ Gleichung berechneten Peakhöhen der HK_W - HK_W - und HK_D - HK_D -Paarverteilungsfunktionen beim Kontaktabstand der Teilchen zeigen mit Konzentrationsabnahme der HK_W in den Mischungen sinkendes Verhalten, wie Abb. (5.1) zeigt. Offensichtlich wird hier die grobe Näherung durch Hartkugelmischungen mit rein abstossenden Wechselwirkungspotentialen am Kontaktabstand der Teilchen erkennbar.

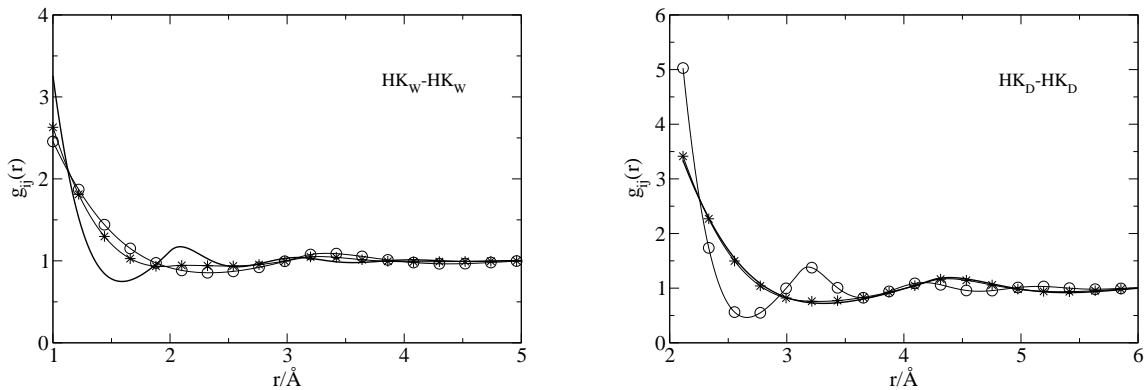


Abbildung 5.1: Mit OZ Integralgleichung berechnete Paarverteilungsfunktionen verschiedener HK_D - HK_W Hartkugelmischungen. Links: HK_W - HK_W -Paarverteilungsfunktionen mit $x_W = 0.99$ (Linie), $x_W = 0.7$ (Stern), $x_W = 0.01$ (Kreis). Rechts: HK_D - HK_D -Paarverteilungsfunktionen mit $x_D = 0.99$ (Linie), $x_D = 0.7$ (Stern), $x_D = 0.01$ (Kreis).

5.2 Anwendung der Site-Site Ornstein-Zernike Integralgleichung

5.2.1 Einfaches Modell

Hier kommen an Stelle der harten Kugeln Lennard-Jones(LJ)-Dumbels und LJ-Kugeln zur Anwendung. Verschiedene LJ-Dumbel - LJ-Kugel Mischungen repräsentieren vereinfacht entsprechende 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen. 1,4-Dioxan Moleküle werden durch grosse LJ-Dumbels (d) mit mässigen Partialladungen auf den zwei Sites ($d1$ und $d2$) und Wasser Moleküle durch kleine ungeladene LJ-Kugeln (k) dargestellt. Für die Durchmesser (D) der Sites gilt $D_{d1} = D_{d2} = 3.0 \text{ \AA}$ und $D_k = 2.0 \text{ \AA}$. Der "intramolekulare" Site-Site Abstand der Dumbels beträgt 1.0 \AA . Die reduzierten LJ Parameter $\varepsilon/(k_B T)$ betragen für $d1$, $d2$ und k jeweils 0.1 , 0.1 und 0.2 . Die Partialladungen auf den Sites $d1$ und $d2$ betragen jeweils $-0.2 e_0$ und $0.2 e_0$.

Unter Anwendung der Site-Site Ornstein-Zernike (SSOZ) Integralgleichung in HNC-Näherung (siehe Kap. (1.2.3)) werden alle Site-Site Paarverteilungsfunktionen von drei verschiedenen LJ-Dumbel - LJ-Kugel Mischungen mit reduzierten Sitezahldichten von 0.04 und Molenbrüchen von $x_d = 0.25$, $x_d = 0.5$ und $x_d = 0.75$ berechnet und in Abb. (5.2) mit MC Simulationsergebnissen (jeweils rechts) verglichen. Die Ergebnisse sind weitestgehend identisch. Das heisst, die SSOZ Integralgleichungsmethode kann in HNC-Näherung die Struktur von Mischungen vereinfachter Potentialmodelle gut wiedergeben. Ein Vergleich mit Site-Site Paarverteilungsfunktionen von 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen der differenzierten Potentialmodelle *DXC* und *SPC/E*, die in den Abbildungen (4.1) und (4.3) zu sehen sind, zeigt ausserdem, dass SSOZ-HNC Rechnungen mit vereinfachten Potentialmodellen zu qualitativ vergleichbaren Ergebnissen führen. Die Peakhöhen der k - k - und d - d -Paarverteilungsfunktionen (Abb. (5.2)) nehmen mit Konzentrationsabnahme von k zu, wie die Wasser- und 1,4-Dioxan Site-Site Paarverteilungsfunktionen in den Abbildungen (4.1) und (4.3) erwarten lassen.

5.2.2 Ausdifferenziertes Modell

Schliesslich werden unter Anwendung der SSOZ Integralgleichungsmethode in HNC-Näherung Site-Site Paarverteilungsfunktionen der Potentialmodelle *SPCmod*, *AWdiss* und *AWdissmod* aus Kapitel (2.2) für reines Wasser, Site-Site Paarverteilungsfunktionen des *DXC* Potentialmodells aus Kapitel (2.1) für reines 1,4-Dioxan und Site-Site Paarverteilungsfunktionen für gemischte Systeme mit $x_D = 0.5$ berechnet und mit Ergebnissen aus MC Simulationen verglichen.

"Das Fehlen eines abstossend wirkenden Potentialanteils zwischen einem positiv geladenen Wasserstoff-Site und einem negativ geladenen Sauerstoff-Site hat eine immer stärker werdende Anziehung für kleiner werdende Site-Site Abstände zur Folge. Diese Eigenschaft führt zur sofortigen Divergenz bei der Lösung der SSOZ Gleichung" [80], weshalb die Potentialmodelle *SPC* und *SPC/E* des Wassers mit der SSOZ Integralgleichungsmethode

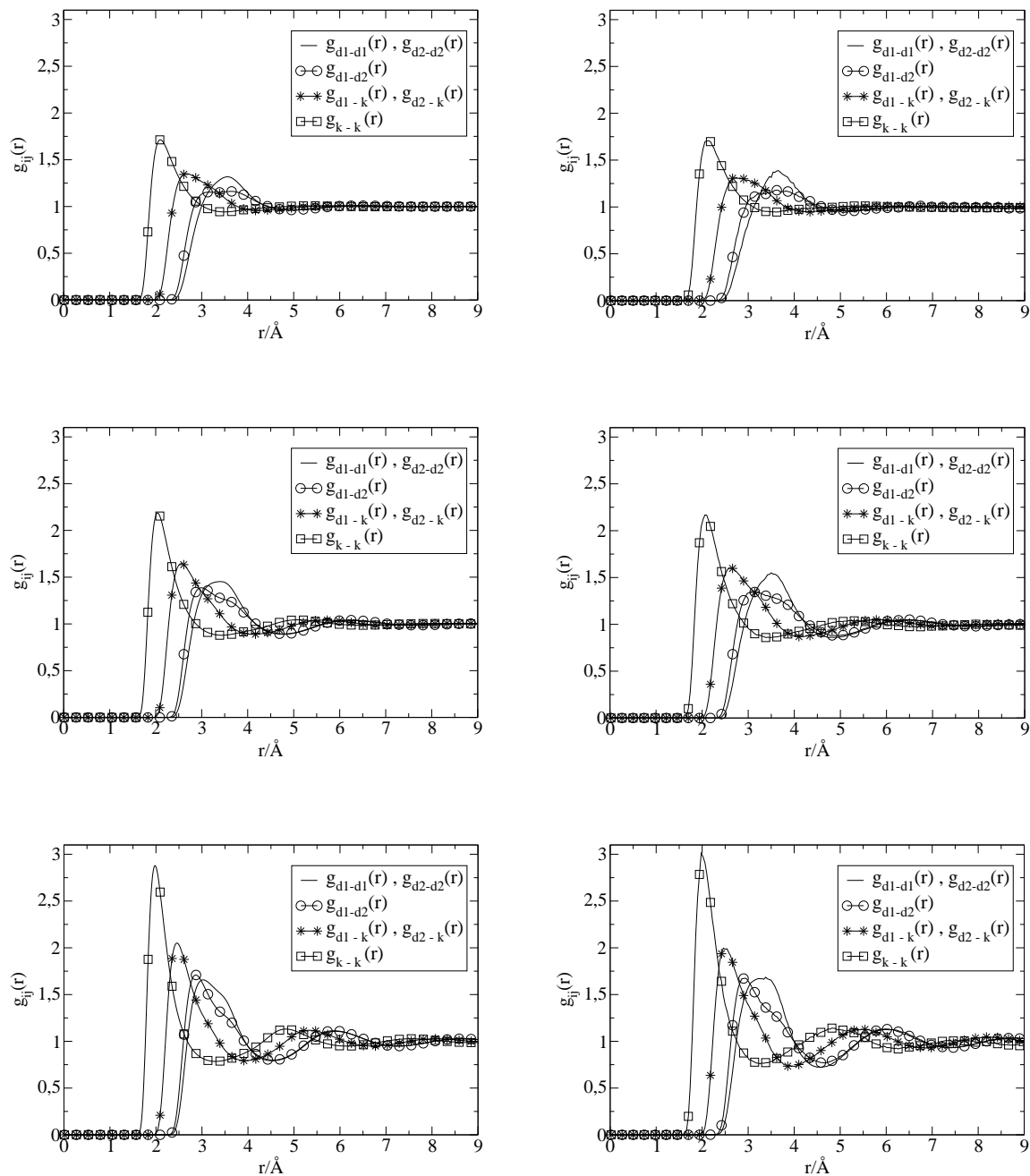


Abbildung 5.2: Mit SSOZ Integralgleichung (links) und MC Simulation (rechts) ermittelte Site-Site Paarverteilungsfunktionen von LJ-Dumbel (d) - LJ-Kugel (k) Mischungen zur vereinfachten Beschreibung von 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen. $x_d = 0.25$ (oben), $x_d = 0.5$ (mitte) und $x_d = 0.75$ (unten).

nicht zur Anwendung kommen. Das hier *SPCmod* genannte Modell ist das von Hirata et al. [66] für Integralgleichungsmethoden modifizierte *SPC* Modell, das *AWdiss* genannte Modell ist ein Ergebnis der von Andrea Straßer im Rahmen ihrer Dissertation [80] durchgeführten quantenmechanischen- und statistisch mechanischen Untersuchungen, und das *AWdissmod* genannte Modell ist das für MC Simulationen modifizierte *AWdiss*.

Erstrebenswert ist die Beschreibung von Systemen differenzierter Potentialmodelle mit Hilfe der SSOZ Integralgleichungsmethode, da sie den Computersimulationsmethoden hinsichtlich der Geschwindigkeit weit überlegen ist. In Abb. (5.3) werden mit der SSOZ Integralgleichung (oben) und der MC Simulation (unten) berechnete Site-Site Paarverteilungsfunktionen der drei verschiedenen Potentialmodelle des Wassers *SPCmod* (links), *AWdiss* (mitte) und *AWdissmod* (rechts) miteinander verglichen. Die charakteristischen Site-Site Paarverteilungsfunktionen des Wassers werden bei allen Modellen mit beiden Methoden gut wiedergegeben. Die ersten Peakhöhen der $g_{OO}(r)$ aus SSOZ Rechnungen sind allerdings etwas niedriger als aus MC Rechnungen. Die zweiten Peaks, die mit SSOZ Berechnungen bei ca. 4.2 Å sichtbar werden, liegen nahe der Position der zweiten Maxima aus MC Simulationen, wie sie in [71] und [21] ebenfalls unter Anwendung der SSOZ Integralgleichungsmethode gefunden wurden.

Abb. (5.4) zeigt die mit SSOZ Integralgleichung und MC Simulation berechneten Site-Site Paarverteilungsfunktionen des *DXC* Potentialmodells. Sie sind vergleichbar, doch die ersten Maxima der mit SSOZ Rechnungen ermittelten Verteilungsfunktionen sind zu etwas kleineren Abständen hin verschoben und weisen von MC Ergebnissen geringfügig abweichende Peakhöhen auf.

Die gezeigten Ergebnisse der reinen Komponenten ermutigen, die Anwendung der SSOZ Integralgleichung auf Mischungen der Wasser Potentialmodelle mit dem 1,4-Dioxan Potentialmodell auszuweiten. Abb.(5.5) zeigt die aus einer 1,4-Dioxan - Wasser Mischung mit $x_D = 0.5$ gewonnenen SSOZ Site-Site Paarverteilungsfunktionen der verschiedenen Wassermodelle *SPCmod* (links), *AWdiss* (mitte) und *AWdissmod* (rechts) in den Mischungen. Die Peaks der O_W - O_W -Paarverteilungsfunktionen der drei Wassermodele sind im Vergleich zum MC Simulationsergebnis mit *SPC/E* Wasser in Abb.(4.3 b) um ca. 1 Å nach rechts verschoben. Die Lage des ersten Peaks der O_W - H_W -Paarverteilungsfunktionen ist bei allen drei Wassermodele mit dem MC Simulationsergebnis in Abb.(4.3 c) fast identisch, jedoch weisen die SSOZ Ergebnisse an Stelle des zweiten Peaks nur eine Schulter auf. Die H_W - H_W -Paarverteilungsfunktionen der drei Wassermodele zeigen mit Ausnahme von *AWdissmod*, das eine Schulter und einen Peak aufweist, zwei Peaks, die im Vergleich zum MC Simulationsergebnis in Abb.(4.3 d) um ca. 1 Å nach links verschoben sind.

Die Peakhöhen sind bei allen drei Wassermodele schwächer ausgeprägt, als die MC Site-Site Paarverteilungsfunktionen (mit Stern) in Abb.(4.3 b - d) erwarten lassen. *SPCmod* und *AWdiss* sind einander in ihren Site-Site Paarverteilungsfunktionen ähnlich. Doch *AWdiss* zeigt die höchsten, und das aus *AWdiss* für MC Simulationen entwickelte *AWdissmod* die niedrigsten Maxima. Sicherlich sind die zu geringen Peakhöhen ein Hinweis auf die der SSOZ Integralgleichungsmethode gesetzten Grenzen.

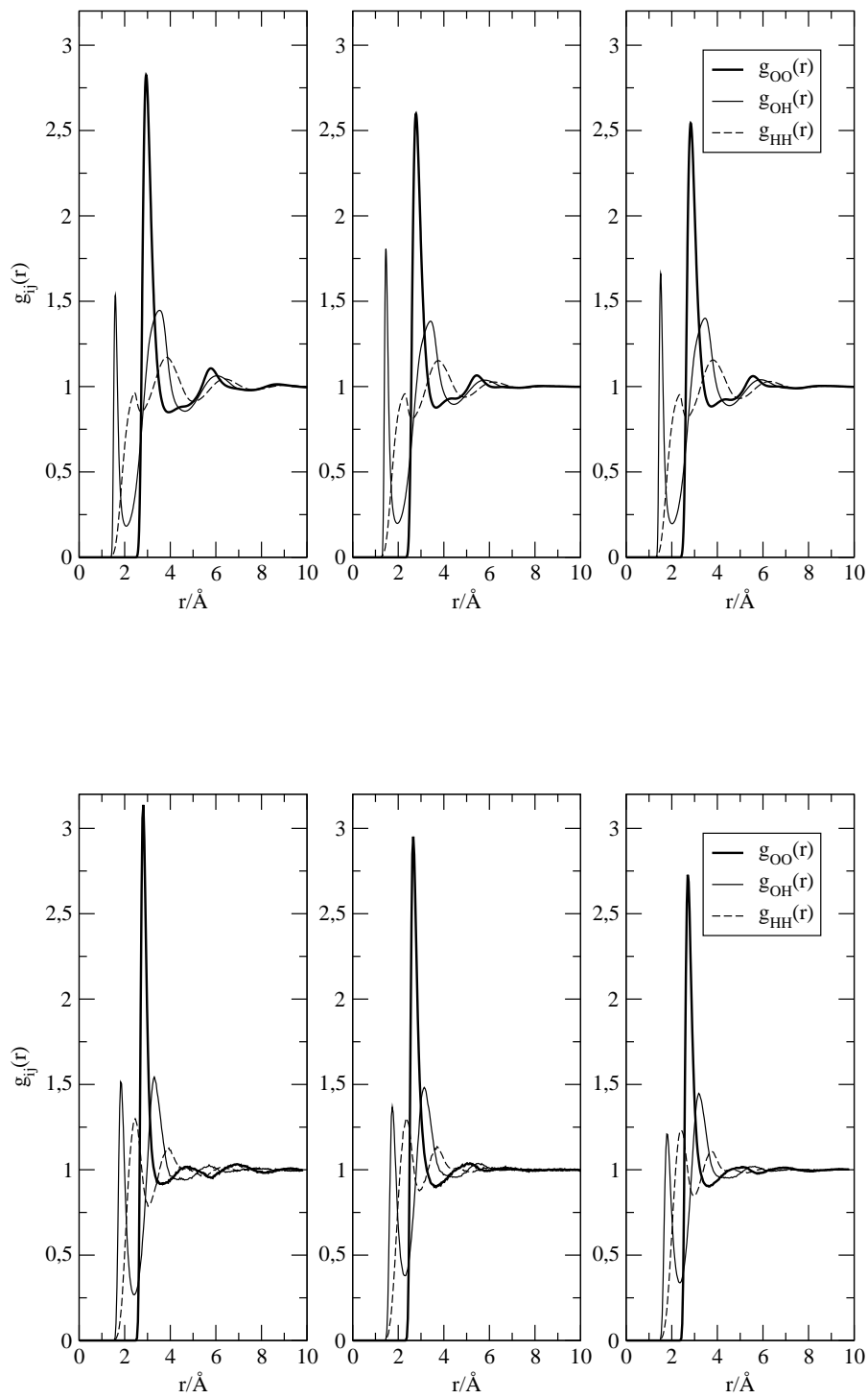


Abbildung 5.3: Mit SSOZ Integralgleichung (oben) und MC Simulation (unten) ermittelte Site-Site Paarverteilungsfunktionen der Wasser Potentialmodelle *SPCmod* (links), *AWdiss* (mitte) und *AWdissmod* (rechts).

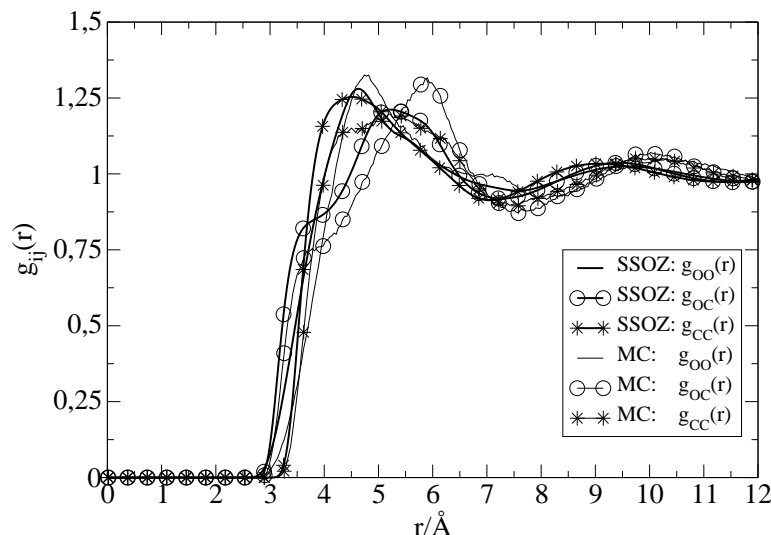


Abbildung 5.4: Mit SSOZ Integralgleichung und MC Simulation ermittelte Site-Site Paarverteilungsfunktionen von 1,4-Dioxan (*DXC* Potentialmodell).

Die von Kvamme [55, 56] mit Methanol - Wasser- und Ethanol - Wasser Mischungen durchgeführten Rechnungen auf der Basis der SSOZ Integralgleichungsmethode weisen ähnliche Schwierigkeiten auf. Kvamme zeigt qualitativ gut ausdifferenzierte Wasser Site-Site Paarverteilungsfunktionen einer Methanol - Wasser Mischung mit $x_W = 0.75$ bei der Temperatur $T = 293.15\text{ K}$ [55], die jedoch relativ zu Kontrollergebnissen aus MD Simulationen Maxima von nur halber Höhe aufweisen. Yoshida et al [89] zeigen mit der SSOZ Integralgleichungsmethode berechnete Site-Site Paarverteilungsfunktionen von Tertiär-Butylalkohol - Wasser Mischungen bei verschiedenen Molenbrüchen des Alkohols. Sie stellen fest, dass ihre Ergebnisse qualitativ übereinstimmen mit Ergebnissen sowohl aus Röntgenbeugungs- und Neutronenstreuexperimenten, als auch aus MD Simulationen. Quantitative Vergleiche mit MD Simulationsergebnissen von Kusalik et al. [54] ziehen sie mangels identischer Potentialmodelle nicht.

Die in Abb. (5.6) dargestellten und mit der SSOZ Integralgleichung gewonnenen Site-Site Paarverteilungsfunktionen verschiedener 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen mit $x_D = 0.3$, $x_D = 0.5$ und $x_D = 0.8$ sind mit dem von Andrea Straßer entwickelten Potentialmodell *AWdiss* [80] berechnet worden. Die C_D - C_D -Paarverteilungsfunktionen (oben links) geben die entsprechenden Site-Site Paarverteilungsfunktionen aus MC Simulationen in Abb. (4.1d) gut wieder. Die Kurvenverläufe aus SSOZ- und MC Rechnungen zeigen sich von den drei verwendeten Mischungsverhältnissen unbeeinflusst. Die breite Schulter bei ca. 4 - 6 Å aus den MC Rechnungen wird in den SSOZ Rechnungen schmaler, jedoch

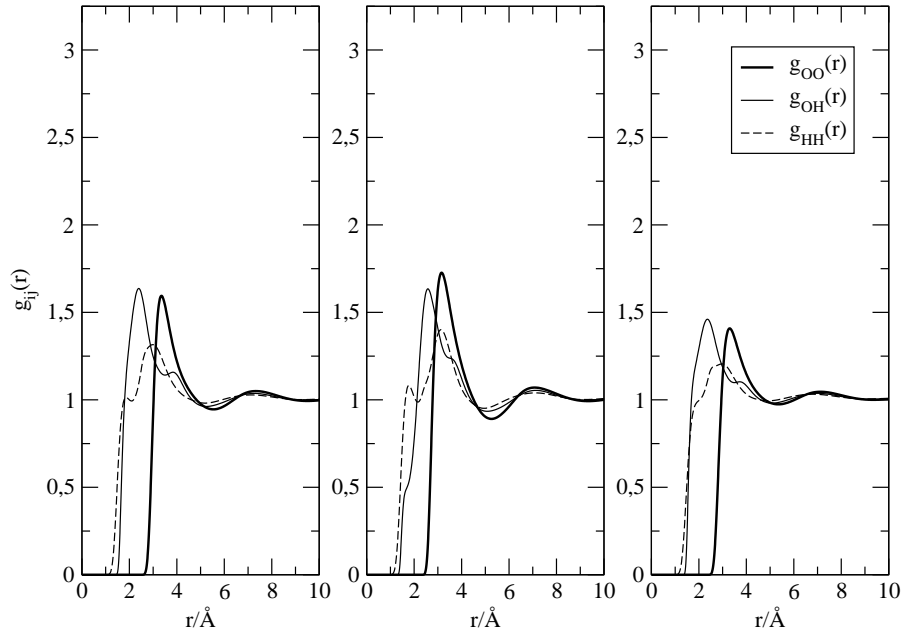


Abbildung 5.5: Mit SSOZ Integralgleichung ermittelte Site-Site Paarverteilungsfunktionen der Wasser Potentialmodelle *SPCmod* (links), *AWdiss* (mitte) und *AWdissmod* (rechts) in der 1,4-Dioxan - Wasser Mischung mit $x_D = 0.5$.

mit identischer Höhe wiedergegeben. Der zweite, schwach ausgeprägte Peak bei ca. 10 Å ist bei den SSOZ Ergebnissen um ca. 1 Å nach links verschoben.

Die O_W-O_W -Paarverteilungsfunktionen (oben rechts) zeigen im Vergleich zu den MC Ergebnissen in Abb. (4.3 b) die im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Abweichungen der Peaks bezüglich Lage und Höhe. Jedoch geben sie das Herauswachsen der Peakhöhen mit abnehmendem Wassergehalt in den Mischungen richtig wieder.

Die C_D-O_W -Paarverteilungsfunktionen (unten), die Auskunft geben über Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Wasser als Protonenakzeptor und 1,4-Dioxan, sind den entsprechenden Site-Site Paarverteilungsfunktionen aus MC Simulationen in Abb. (4.18 Stern) in Peakhöhen und Peakabständen vergleichbar.

Unter Anwendung der SSOZ Integralgleichungsmethode erhält Kvamme [55] in Ethanol - Wasser Mischungen ebenfalls C_D-C_D - und C_D-O_W -Paarverteilungsfunktionen, die mit Simulationsergebnissen gut übereinstimmen. Aus Methanol - Wasser Mischungen [55, 56] mit Molenbrüchen des Wassers zwischen $x_W = 0.05$ und $x_W = 0.95$ erhält Kvamme O_W-O_W -Paarverteilungsfunktionen, die ebenfalls die Entwicklung der Peakhöhen aus den Simulationen, trotz zu niedriger Gesamthöhen richtig wiedergeben.

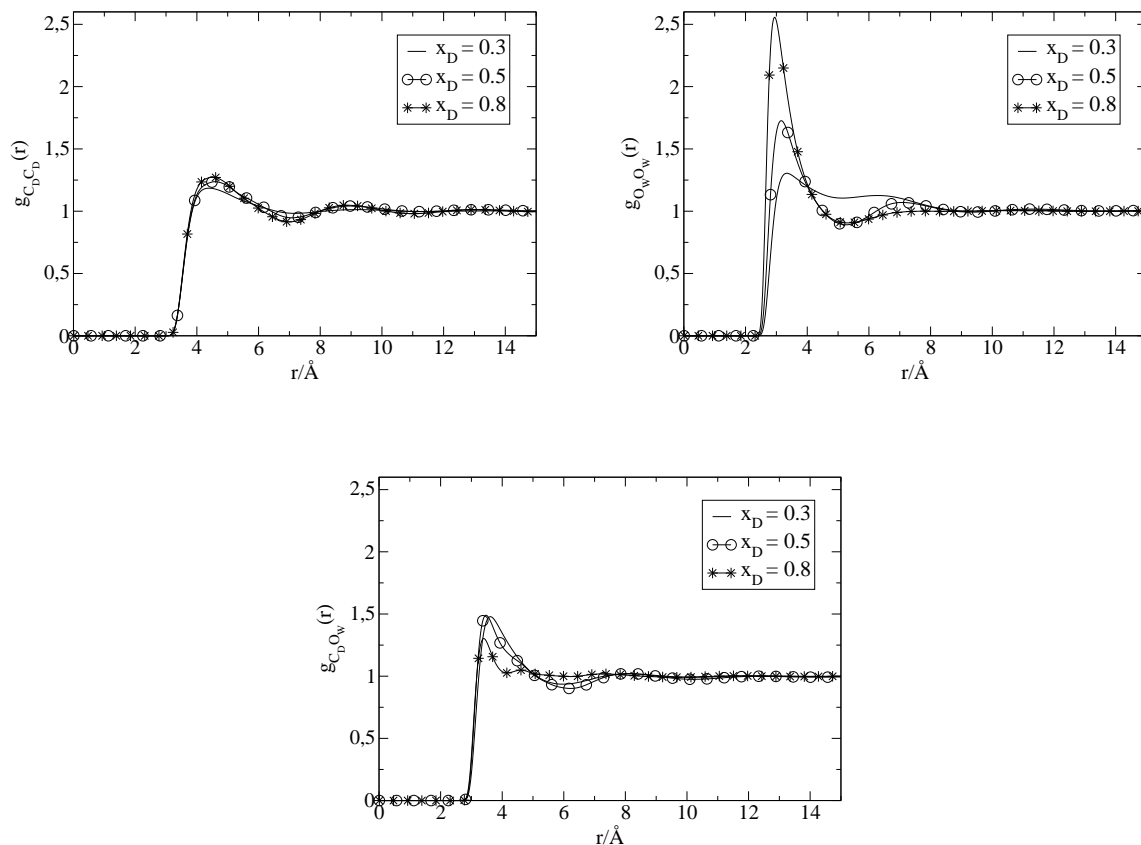


Abbildung 5.6: Von oben links nach unten mitte: Mit SSOZ Integralgleichung ermittelte C_D - C_D -, O_W - O_W - und C_D - O_W -Paarverteilungsfunktionen in 1,4-Dioxan (*DXC*) - Wasser (*AWdiss*) Mischungen bei verschiedenen Molenbrüchen x_D .

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Technik der SSOZ Integralgleichungsmethode die aus Simulationen gewonnenen Erkenntnisse über Eigenschaften von Mischungen gut wiedergeben kann, sofern die Mischungen durch einfache Potentialmodelle beschrieben werden. Differenzierte Potentialmodelle lassen jedoch vor allem bei der Anwendung auf Mischungen die dringende Notwendigkeit einer Technikverbesserung erkennen. Dennoch können Simulationsergebnisse von Mischungen mit differenzierten Potentialmodellen qualitativ richtig wiedergegeben werden.

Kapitel 6

Natriumchloridlösungen und andere Alkalimetallhalogenidlösungen in 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen

6.1 Potentialmodell für Alkalimetallionen und Halogenidionen

Tabelle (6.1) listet die hier verwendeten Lennard-Jones (LJ) Parameter für Alkalimetall- und Halogenidionen auf, wie sie von Pálinkás et al. [67] angegeben werden. Die LJ Parameter der Kation-Kation Wechselwirkungen sind mit denen der isoelektronischen Edelgase identisch. Die LJ Parameter der Anion-Anion Wechselwirkungen sind aus dem Vergleich der Pauling-Radien von Kation und isoelektronischem Anion abgeleitet.

Tabelle 6.1: LJ Parameter σ_{ii} und ε_{ii}/k_B für Alkalimetall- und Halogenidionen [67].

Ion i	$\sigma_{ii}/\text{\AA}$	$(\varepsilon_{ii}/k_B)/\text{K}$
Li^+	2.37	17.9
Na^+	2.73	43.0
K^+	3.36	134.7
Rb^+	3.57	192.7
Cs^+	3.92	256.4
F^-	4.00	5.9
Cl^-	4.86	20.2
Br^-	5.04	32.5
I^-	5.40	49.1

Haberlandt et al.[36] führten mit diesen Potentialparametern umfangreiche MD Simulationen wässriger Elektrolytlösungen durch. In MC Simulationen von Alkalimetallhalogenidlösungen in Acetonitril und Aceton [25, 26, 52] wurden sie zusammen mit der Lorentz-Berthelot Kombinationsregel (1.45) verwendet. Zur Beschreibung der Ionenassoziation und Ionensolvatation in 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen mit MC Simulation werden die LJ Parameter aus Tabelle (6.1) zur Berechnung der potentiellen Energie des jeweiligen Systems unter Anwendung der Lorentz-Berthelot Kombinationsregel (1.45) in Gleichung (1.44) eingesetzt.

6.2 Ionenassoziation mit MC Simulation und zum Vergleich mit der OZ Integralgleichungsmethode

Ionenassoziation wird untersucht in Natriumchloridlösungen in 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen bei konstanter Elektrolytkonzentration und variablem Mischungsverhältnis des Lösungsmittelgemischs beziehungsweise in Natriumchloridlösungen in 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen bei variabler Elektrolytkonzentration und konstantem Mischungsverhältnis des Lösungsmittelgemischs.

Vergleichende Analysen mit der OZ Integralgleichungsmethode machen es zunächst erforderlich, 1,4-Dioxan Moleküle und Wasser Moleküle als ungeladene LJ-Kugeln zu beschreiben. Aus diesem Grunde wurde mit den differenzierten Potentialmodellen *DXC* für 1,4-Dioxan (Tabelle (2.1)) und *SPC/E* für Wasser (Tabelle (2.4)) die MC Simulation einer 1,4-Dioxan - Wasser Mischung mit dem 1 : 1 Verhältnis der Massendichten der Mischungskomponenten, das einem 1,4-Dioxan Molenbruch von $x_D = 0.17$ entspricht, und experimenteller Dichte bei der Temperatur 298.15 K durchgeführt.

In Testreihenrechnungen mit der OZ Integralgleichungsmethode in HNC-Näherung wurden für 1-Site 1,4-Dioxan Moleküle und 1-Site Wasser Moleküle die in Tabelle (6.2) aufgelisteten LJ Parameter berechnet. Ihre Verwendung in OZ Rechnungen führt zu Paarverteilungsfunktionen, die äquivalent zu den Center-Center Paarverteilungsfunktionen aus der MC Simulation der entsprechenden 1,4-Dioxan - Wasser Mischung ($x_D = 0.17$) mit den differenzierten Potentialmodellen sind, wie in Abb. (6.1) zu sehen ist. Auffällig ist der hohe LJ Parameter $\varepsilon_{WW}/k_B = 184.85 K$ des 1-Site Wasser Moleküls (Tabelle (6.2)), der offenbar die Vereinfachung des Potentialmodells kompensieren soll. Stone [79] gibt zur Beschreibung von Wasser durch eine LJ-Kugel einen um ein Vielfaches höheren Wert für ε_{WW}/k_B an. Die Wasser-Wasser Wechselwirkung in der 1,4-Dioxan - Wasser Mischung kann dennoch mit dem stark vereinfachten Potentialmodell ungeladener LJ-Kugeln nur eingeschränkt wiedergegeben werden. Partialladungen oder Punktdipole fehlen, um das Wassernetzwerk angemessen zu beschreiben und die DK des Systems zu berechnen. Im Ergebnis der OZ Integralgleichung zeigt sich dies in der geringen Peakhöhe der "Wasser"- "Wasser" Paarverteilungsfunktion (Abb. (6.1)).

Tabelle 6.2: LJ Parameter σ_{ii} und ε_{ii}/k_B von 1-Site 1,4-Dioxan und 1-Site Wasser für die Anwendung der OZ Integralgleichung.

Molekül i	$\sigma_{ii}/\text{\AA}$	$(\varepsilon_{ii}/k_B)/\text{K}$
1-Site 1,4-Dioxan	5.85	59.63
1-Site Wasser	2.5	184.85

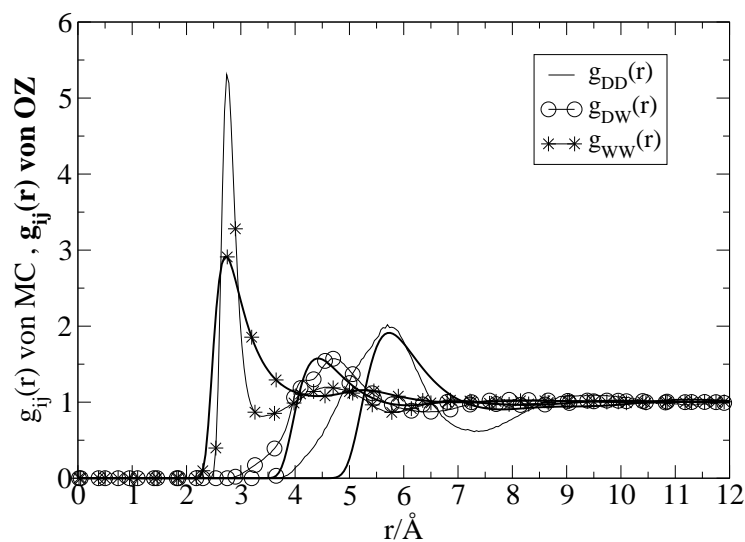


Abbildung 6.1: Mit MC Simulation (dünn) und OZ Integralgleichung (dick) ermittelte Center-Center Paarverteilungsfunktionen $g_{zzD}(r)$, $g_{zzW}(r)$ und $g_{zDzW}(r)$ einer 1,4-Dioxan - Wasser Mischung ($x_D = 0.17$).

6.2.1 Ionenassoziation von Natriumkationen und Chloridanionen

Die Abbildungen (6.2) und (6.3) zeigen Kation-Anion Paarverteilungsfunktionen $g_{+-}(r)$ aus MC Simulationen und aus Berechnungen mit der OZ Integralgleichung in HNC-Näherung, jeweils für konstante NaCl-Konzentration $c_{NaCl} = 1.9 \text{ mol/dm}^3$ in verschiedenen 1,4-Dioxan - Wasser Lösungsmittelmischungen (Abb. (6.2)) mit zunehmendem 1,4-Dioxangehalt und für zunehmende NaCl-Konzentrationen in einer 1,4-Dioxan - Wasser Lösungsmittelmischung mit konstantem 1,4-Dioxangehalt $x_D = 0.15$ (Abb. (6.3)). Im Falle der OZ Integralgleichung wurden für die Lösungsmittelmischungen die vereinfachten Potentialmodelle für 1,4-Dioxan und Wasser mit den Parametern aus Tabelle (6.2) verwendet und die DK des jeweiligen Systems gemäss der Gleichung (1.46) in die interionische Wechselwirkung eingebracht [51].

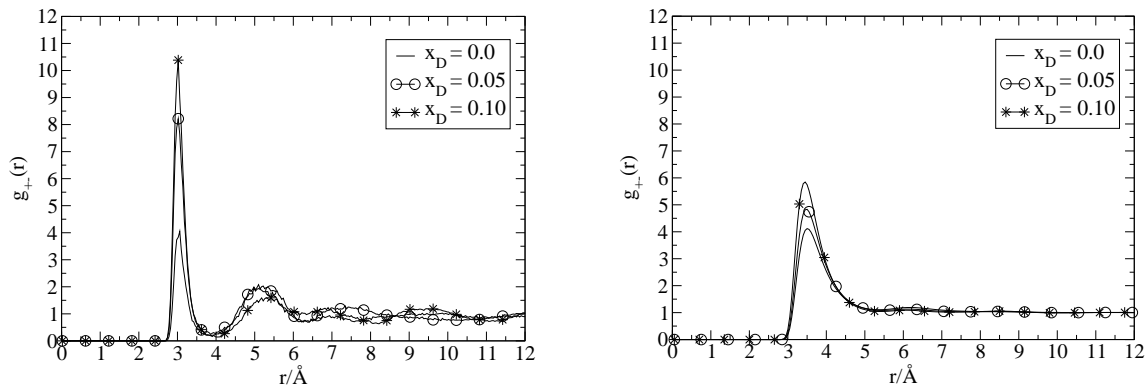


Abbildung 6.2: $\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$ Paarverteilungsfunktionen $g_{+-}(r)$ verschiedener NaCl - 1,4-Dioxan - Wasser Lösungen mit konstanter Konzentration $c_{NaCl} = 1.9 \text{ mol/dm}^3$ und zunehmendem Molenbruch x_D (links aus MC Simulation, rechts mit OZ Integralgleichung).

Der erste Peak der verschiedenen $g_{+-}(r)$ bei konstanter c_{NaCl} aus den MC Simulationen (Abb. (6.2), links) erreicht bei der Position des ersten Maximums $r_m \sim 3 \text{ \AA}$ für $x_D = 0.0$ eine Höhe von $g_{+-}(r_m) = 4.03$, für $x_D = 0.05$ eine Höhe von $g_{+-}(r_m) = 8.19$ und für $x_D = 0.1$ eine Höhe von $g_{+-}(r_m) = 10.38$. Die experimentelle DK des gemischten Lösungsmittels sinkt von 78.56 auf 47.0. Der wachsende erste Peak von $g_{+-}(r)$ bei zunehmender 1,4-Dioxan Konzentration zeigt das Einsetzen der Ionenassoziation in den Lösungen an. Die Kation-Anion Paarverteilungsfunktionen aus der Anwendung der OZ Integralgleichung in Abb. ((6.2), rechts) geben dieses Ergebnis qualitativ wieder, jedoch steigen die Peakhöhen bei $r_m \sim 3.5 \text{ \AA}$ lediglich von 4 auf 6.

Die mittlere Koordinationszahl von zwei gegensätzlich geladenen Ionen $n_{+-}(r_0)$ steigt mit zunehmendem x_D von 0 auf 0.5. Hier ist r_0 das erste Minimum der Kation-Anion

Paarverteilungsfunktion und $n_{+-}(r)$ ist gemäss der Gleichungen (6.1) und (6.2) definiert:

$$n_{+-}(r) = 4\pi\rho_i \int_0^r g_{+-}(r') r'^2 dr' \quad ; \quad \rho_i = \rho_+ = \rho_- \quad (6.1)$$

ρ_i ist die Teilchendichte der Ionen, die im Zusammenhang steht mit der analytischen Konzentration c_{el} des symmetrischen 1-1 Elektrolyts:

$$c_{el} = \frac{1000 \rho_i}{N_A} \quad (6.2)$$

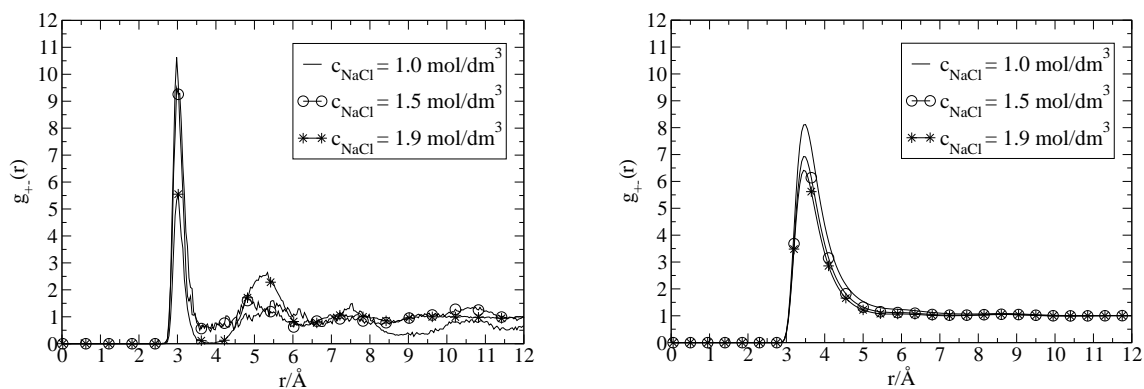


Abbildung 6.3: $\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$ Paarverteilungsfunktionen $g_{+-}(r)$ verschiedener NaCl - 1,4-Dioxan - Wasser Lösungen mit konstantem Molenbruch $x_D = 0.15$ und zunehmender Konzentration c_{NaCl} (links aus MC Simulation, rechts mit OZ Integralgleichung).

Der erste Peak von $g_{+-}(r)$ aus den MC Simulationen (Abb. (6.3), links) erreicht bei $r_m \sim 3 \text{ \AA}$ für $c_{\text{NaCl}} = 1.9 \text{ mol/dm}^3$ eine Höhe von $g_{+-}(r_m) = 5.51$, für $c_{\text{NaCl}} = 1.5 \text{ mol/dm}^3$ eine Höhe von $g_{+-}(r_m) = 9.44$ und für $c_{\text{NaCl}} = 1.0 \text{ mol/dm}^3$ eine Höhe von $g_{+-}(r_m) = 10.61$. Die experimentelle DK des gemischten Lösungsmittels beträgt 38.8. Hier wird das Einsetzen der Ionenassoziation in den Lösungen angezeigt durch den wachsenden ersten Peak von $g_{+-}(r)$ bei sinkender Ionenkonzentration. Die Kation-Anion Paarverteilungsfunktionen aus der Anwendung der OZ Integralgleichung in Abb. ((6.3), rechts) geben auch diesmal das Ergebnis qualitativ wieder, jedoch wiederum mit Peakhöhen bei $r_m \sim 3.5 \text{ \AA}$, die lediglich von 6 auf 8 steigen.

Die Kation-Anion Paarverteilungsfunktionen aus den MC Simulationen erlauben es, aufgrund ihres differenzierten Kurvenverlaufs weitere Aussagen zu machen. So kann der Bereich zwischen erstem Maximum und erstem Minimum von $g_{+-}(r)$ als der Abstand R angesehen werden, bis zu dem zwei Ionen in einem "chemischen Bild" als ein Ionenpaar angesehen werden können. Das "chemische Bild" basiert auf der "Interionischen Theorie"

[51], bei der über das Lösungsmittel gemittelt wird. In den betrachteten Lösungen bewegt sich R zwischen 3 Å und 4 Å und ist von Lösungszusammensetzung und Elektrolytkonzentration weitestgehend unabhängig. Auf Leitfähigkeitsmessungen beruhende chemische Modellrechnungen auf dem McMillan-Mayer Niveau [6] führen zu Werten von R , die mit den hier berechneten Werten korrespondieren [12].

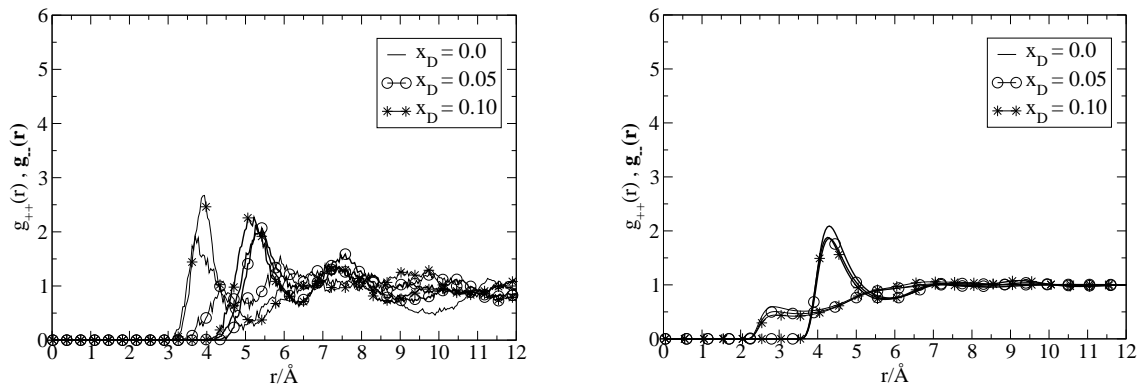


Abbildung 6.4: $\text{Na}^+ - \text{Na}^+$ - und $\text{Cl}^- - \text{Cl}^-$ Paarverteilungsfunktionen $g_{++}(r)$ und $g_{--}(r)$ verschiedener NaCl - 1,4-Dioxan - Wasser Lösungen mit konstanter Konzentration $c_{\text{NaCl}} = 1.9 \text{ mol/dm}^3$ und zunehmendem Molenbruch x_D (links aus MC Simulation, rechts mit OZ Integralgleichung).

In den Abbildungen (6.4) und (6.5) sind die Kation-Kation- und Anion-Anion Paarverteilungsfunktionen $g_{++}(r)$ und $g_{--}(r)$ der untersuchten Systeme, jeweils bei konstanter NaCl -Konzentration und zunehmendem 1,4-Dioxangehalt (Abb. (6.4)) bzw. bei zunehmender NaCl -Konzentration und konstantem 1,4-Dioxangehalt (Abb. (6.5)), zu sehen. Die schlechten Statistiken der MC Simulationen (links) erlauben fast keinen Vergleich mit den $g_{++}(r)$ und $g_{--}(r)$ aus den OZ Rechnungen (rechts). Die Ergebnisse aus den OZ Integralgleichungen zeigen unterschiedliche Anion-Anion- und Kation-Kation Mindestabstände, die auf den unterschiedlichen LJ Parametern σ_{ii} der Ionen (Tabelle (6.1)) basieren und von den Systemzusammensetzungen unabhängig sind. Der Peak der Anion-Anion Paarverteilungsfunktionen bei ca. 4.5 Å ist das Ergebnis sterischer Effekte. Offenbar werden die grossen Anionen zusammengeschoben, und die abstossende Coulomb-Wechselwirkung kann dies nicht kompensieren, da sie durch das Lösungsmittel abgeschirmt wird.

Das aus den MC Simulationen gewonnene abstandsabhängige Potential der mittleren Kraft, das gemäss Gleichung (1.60) definiert ist, lässt interessante Unterschiede erkennen. So nimmt der Betrag des Potentials der mittleren Kraft für die Kation-Anion Assoziation bei $r_m \sim 3 \text{ Å}$ sowohl mit steigender DK (Abb. (6.6), oben links), als auch mit sinkender

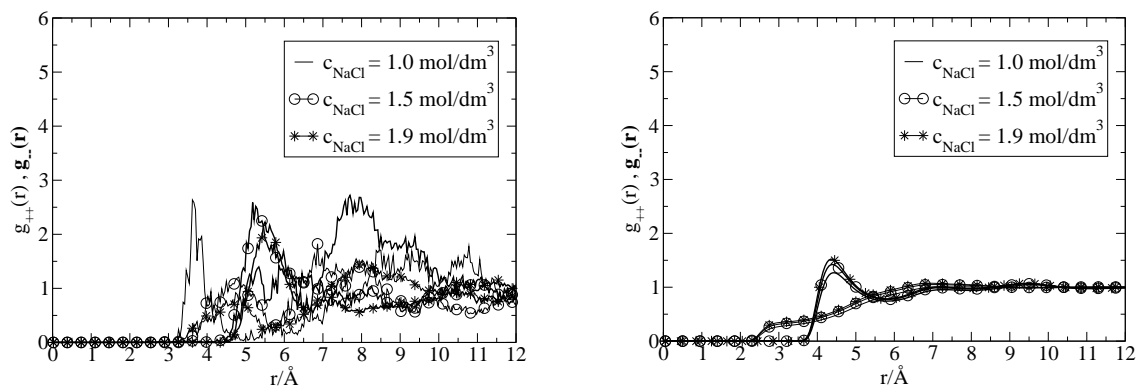


Abbildung 6.5: $\text{Na}^+ - \text{Na}^+$ - und $\text{Cl}^- - \text{Cl}^-$ Paarverteilungsfunktionen $g_{++}(r)$ und $g_{--}(r)$ verschiedener NaCl - 1,4-Dioxan - Wasser Lösungen mit konstantem Molenbruch $x_D = 0.15$ und zunehmender Konzentration c_{NaCl} (links aus MC Simulation, rechts mit OZ Integralgleichung).

Ionenkonzentration (Abb. (6.7), oben links) in den Lösungen ab. Der Betrag des Potentials der mittleren Kraft für die Kation-Kation Assoziation jedoch variiert bei konstantem Abstand der Kationen mit der DK (Abb. (6.6), oben rechts) und bleibt konstant, wenn mit zunehmender Ionenkonzentration der Abstand der Anionen geringer wird (Abb. (6.7), oben rechts). Das Potential der mittleren Kraft für die Anion-Anion Assoziation zeigt sich fast unbeeinflusst von der DK des Lösungsmittels (Abb. (6.6), unten) und der Ionenkonzentration (Abb. (6.7), unten).

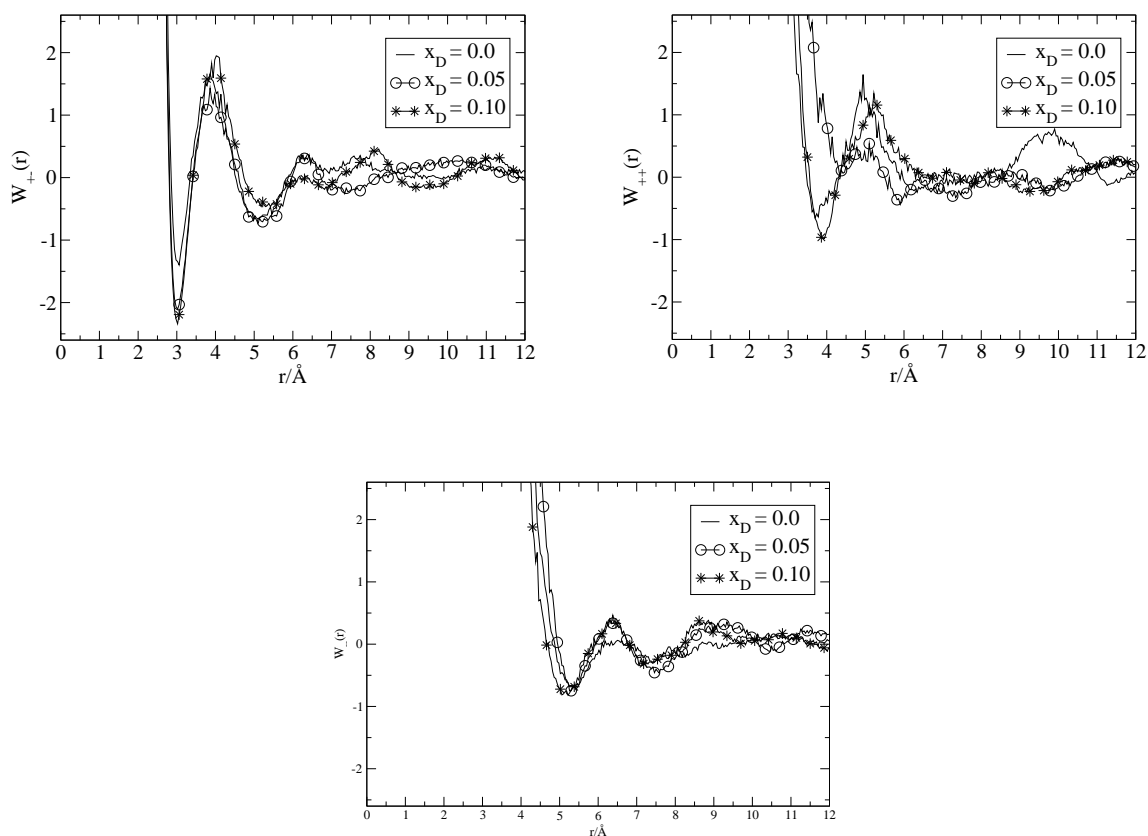


Abbildung 6.6: Potential der mittleren Kraft von $\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$ (oben links), $\text{Na}^+ - \text{Na}^+$ (oben rechts) und $\text{Cl}^- - \text{Cl}^-$ (unten) in verschiedenen NaCl - 1,4-Dioxan - Wasser Lösungen bei konstanter Konzentration $c_{\text{NaCl}} = 1.9 \text{ mol/dm}^3$ und zunehmendem Molenbruch x_D , aus MC Simulation.

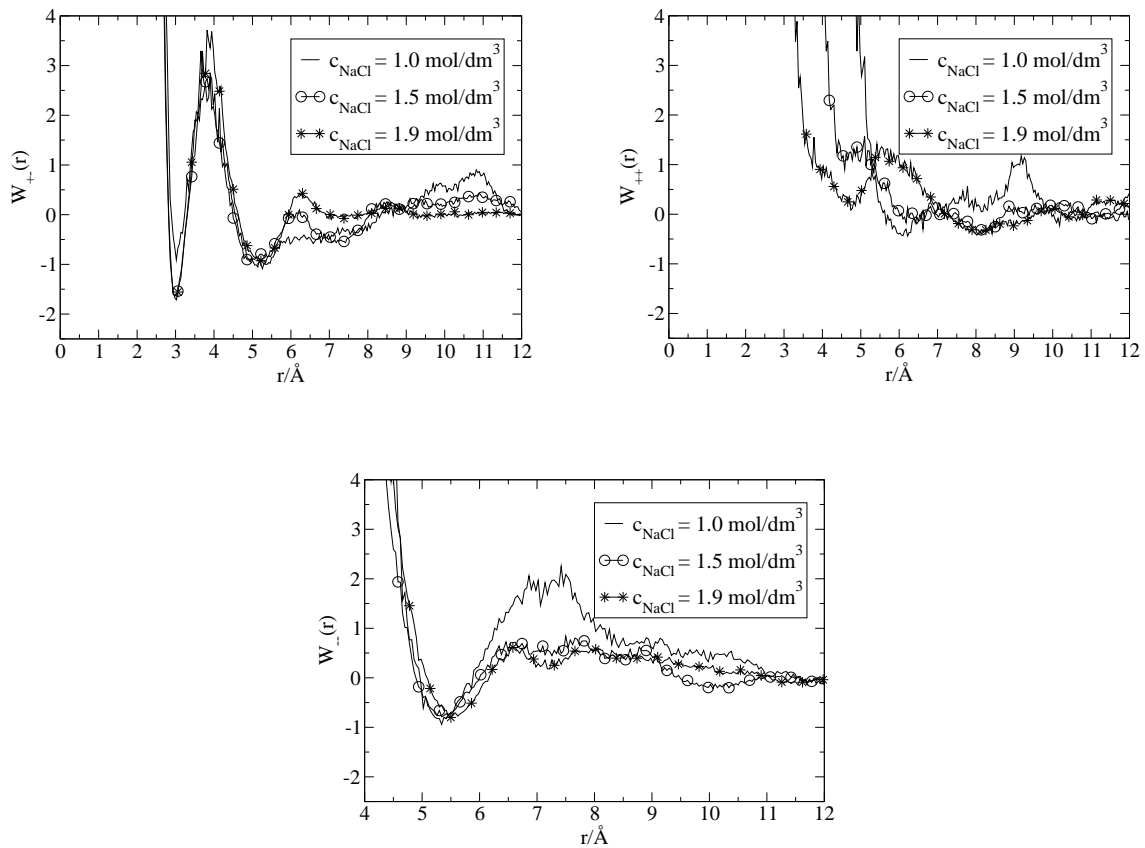


Abbildung 6.7: Potential der mittleren Kraft von $\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$ (oben links), $\text{Na}^+ - \text{Na}^+$ (oben rechts) und $\text{Cl}^- - \text{Cl}^-$ (unten) in verschiedenen NaCl - 1,4-Dioxan - Wasser Lösungen bei konstantem Molenbruch $x_D = 0.15$ und zunehmender Konzentration c_{NaCl} , aus MC Simulation.

6.3 Ionensolvatation mit MC Simulation - selektive und bevorzugte Solvatation

6.3.1 NaCl - Lösungen

Die Ion-Lösungsmittel Center-Center Paarverteilungsfunktionen in Abb. ((6.8), links) sind Ergebnisse aus MC Simulationen mit den genannten differenzierten Potentialmodellen. Hier ist NaCl in einer 1,4-Dioxan - Wasser Mischung mit $x_D = 0.17$ gelöst, einer Lösungsmittelzusammensetzung, die auch in Beugungsexperimenten [84] von Systemen dieser Art verwendet wurde. Die experimentelle DK des Lösungsmittels beträgt 36.4. Die MC Ergebnisse zeigen, dass Ionenhydratation gegenüber der Ionensolvatation durch 1,4-Dioxan bevorzugt auftritt. In Abb. ((6.8), rechts) sind zum Vergleich die entsprechenden Ergebnisse mit den vereinfachten Potentialmodellen unter Anwendung der OZ Integralgleichung zu sehen. Sie geben lediglich die relativen Lagen wieder. Über Solvathüllen können diese Ergebnisse keine Auskunft geben, da hier zwischen Ion und Lösungsmittelmolekül keine Coulombwechselwirkung auftreten kann. Im folgenden wird daher auf weitere Untersuchungen mit der OZ Integralgleichungsmethode verzichtet.

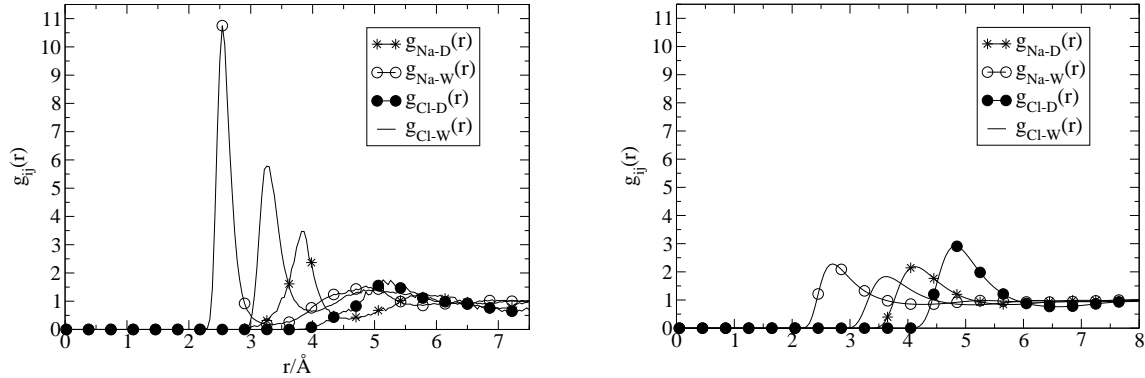


Abbildung 6.8: Ion - Lösungsmittel Paarverteilungsfunktionen einer NaCl - 1,4-Dioxan - Wasser Lösung mit $x_D = 0.17$ und $c_{NaCl} = 0.5 \text{ mol/dm}^3$ (links aus MC Simulation und rechts mit OZ Integralgleichung).

Die Abbildungen (6.9) und (6.10) zeigen aus MC Simulationen gewonnene Site-Site Paarverteilungsfunktionen der Ionen und Lösungsmittel-Sites in der NaCl - 1,4-Dioxan - Wasser Lösung. Sowohl Wasser, als auch 1,4-Dioxan befinden sich in der ersten Solvathülle des Natriumions (Abb. (6.9)). Die unterschiedlichen Peakhöhen weisen auf eine bevorzugte Solvatation durch die Wasser Moleküle hin. Im Gegensatz dazu befindet sich in der ersten Solvathülle des Chloridions nur Wasser. Es tritt selektive Solvatation auf, wie in Abb.

(6.10) zu sehen ist. Entsprechende Peaks bei veränderten NaCl-Konzentrationen sind nahezu gleich und erlauben die Annahme, dass bevorzugte und selektive Solvation durch die Elektrolytkonzentration kaum beeinflusst wird.

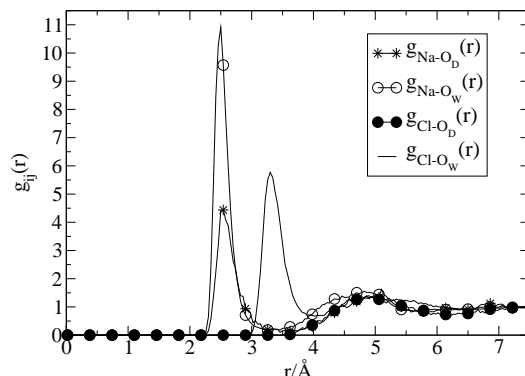


Abbildung 6.9: Ion - Lösungsmittel-Site Paarverteilungsfunktionen mit dem O-Site von 1,4-Dioxan bzw. von Wasser in einer NaCl - 1,4-Dioxan - Wasser Lösung mit $x_D = 0.17$ und $c_{NaCl} = 0.5 \text{ mol/dm}^3$.

In Abb. (6.11) werden zwei Schnappschüsse aus MC Simulationen gezeigt, die die Struktur der ersten Solvathülle eines Na^+ - Ions und eines Cl^- - Ions in einer 1,4-Dioxan - Wasser Mischung mit $x_D = 0.17$ bildlich darstellen. Die speziellen Merkmale der bevorzugten Solvation des Natriumions und der selektiven Solvation des Chloridions sind in diesen Bildern erkennbar.

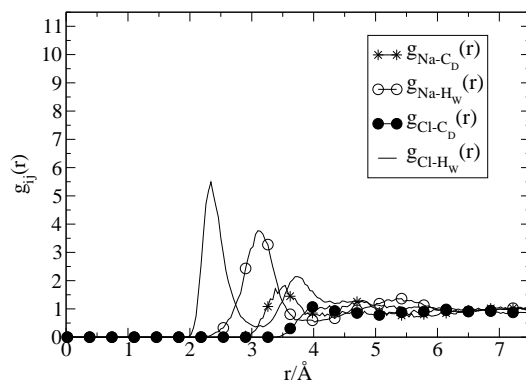


Abbildung 6.10: Ion - Lösungsmittel-Site Paarverteilungsfunktionen in einer NaCl - 1,4-Dioxan - Wasser Lösung mit $x_D = 0.17$ und $c_{NaCl} = 0.5 \text{ mol/dm}^3$ (mit dem C-Site (CH_2 -Gruppe) von 1,4-Dioxan und dem H-Site von Wasser).

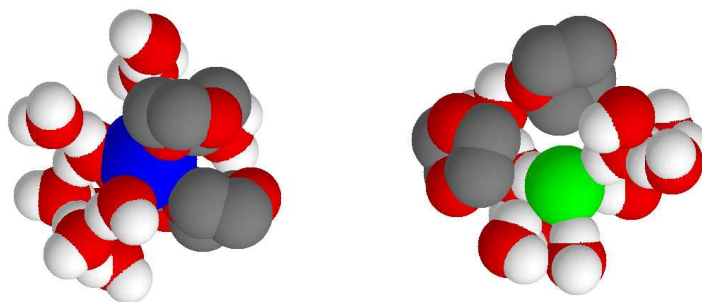


Abbildung 6.11: Schnappschüsse aus MC Simulationen zeigen die Struktur der ersten Solvathülle um ein Na^+ - Ion (links) und um ein Cl^- - Ion (rechts) in einer NaCl - 1,4-Dioxan - Wasser Mischung mit $x_D = 0.17$.

6.3.2 Verschiedene Alkalimetallhalogenid - Lösungen

Abb. (6.12) zeigt Kation - Wasser Paarverteilungsfunktionen für die drei Alkalimetallchloride LiCl, NaCl und KCl (Abb. (6.12), links) und für die drei Alkalimetalliodide LiI, NaI und KI (Abb. (6.12), rechts) in einer 1,4-Dioxan - Wasser Mischung mit $x_D = 0.17$ und einer Elektrolytkonzentration von $c_{el} = 0.25 \text{ mol/dm}^3$. Abb. (6.13) zeigt Anion - Wasser Paarverteilungsfunktionen für die drei Natriumhalogenide NaCl, NaBr und NaI in einer 1,4-Dioxan - Wasser Mischung mit $x_D = 0.15$ und einer Elektrolytkonzentration von $c_{el} = 1.9 \text{ mol/dm}^3$.

Verglichen werden die Wahrscheinlichkeiten, die Ionen in der Nachbarschaft eines Wasser Moleküls zu finden. Die höheren Ladungsdichten der kleineren Kationen führen zu grösseren Peakhöhen der ersten Maxima (Abb. (6.12)). Dieses ist von den Hydrathüllen der Alkalimetallkationen in reinem Wasser bekannt. Jedoch erreichen die Peaks in reinem Wasser bei gleicher Elektrolytkonzentration um die Hälfte geringere Höhen, da die mittlere Anzahl von zum Beispiel fünf Wasser Molekülen in der Hydrathülle des Natriumions, gemäss der Gleichungen (6.1) und (6.2) nur in der 1,4-Dioxan - Wasser Mischung über einen grösseren Abstandsbereich konstant bleibt.

Unterschiedliche Peakhöhen der Lithiumion - Wasser Paarverteilungsfunktionen in den Chlorid - und Iodid - Lösungen (Abb. (6.12)) zeigen den Einfluss der Gegenionen. Die kleineren Chloridionen werden von Wasser besser solvatisiert, als die grösseren Iodidionen (Abb. 6.13), wie es auch von den Halogenidlösungen in reinem Wasser bekannt ist. Das beeinflusst die Löslichkeit der Salze und wirkt sich vor allem in der Hydratation des kleinen Lithiumions mit seiner hohen Ladungsdichte aus.

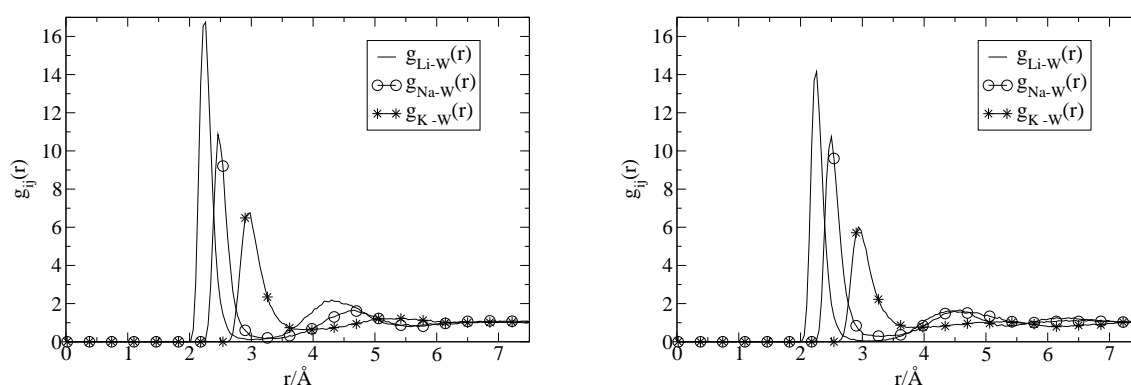


Abbildung 6.12: Kation - Wasser Paarverteilungsfunktionen verschiedener Alkalimetallchloride (links) und entsprechender Alkalimetalliodide (rechts) in einer Alkalimetallhalogenid - 1,4-Dioxan - Wasser Lösung mit $x_D = 0.17$ und $c_{el} = 0.25 \text{ mol/dm}^3$.

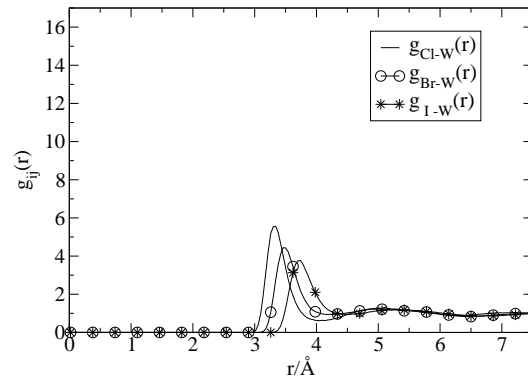


Abbildung 6.13: Anion - Wasser Paarverteilungsfunktionen verschiedener Natriumhalogenide in einer Natriumhalogenid - 1,4-Dioxan - Wasser Lösung mit $x_D = 0.15$ und $c_{el} = 1.9$ mol/dm³.

Kapitel 7

Mikroheterogenität und Phasentrennung in Natriumchlorid - 1,4-Dioxan - Wasser Lösungen

Die in dieser Arbeit durchgeführten MC Rechnungen an 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen sind aufschlussreich im Hinblick darauf, dass in veränderten Lösungsmittelzusammensetzungen neue Wasserstrukturen auftreten, wie in dem MC Schnappschuss in Abb. (4.6) zu sehen ist. Zusammen mit bevorzugter und selektiver Solvation der Kationen und Anionen durch Lösungsmittelmoleküle in den NaCl - 1,4-Dioxan - Wasser Lösungen, wie die Site-Site Paarverteilungsfunktionen der Ionen und Lösungsmittel-Sites in den Abbildungen (6.9) und (6.10) zeigen, verursacht ein kombinierter Mechanismus die Phasentrennung. Dieser führt zu konjugierten Lösungen, wie auch aus Experimenten geschlossen wurde [16].

In ihren Untersuchungen über NaCl - induzierte Phasentrennung von 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen mit Röntgen- und Neutronenbeugungsexperimenten kommen Takamuku et al. zu ähnlichen Schlussfolgerungen hinsichtlich der strukturellen Besonderheiten in diesen Lösungen [84]. Sie finden ebenfalls heraus, dass Na^+ - und Cl^- -Ionen bevorzugt von Wasser solvatisiert sind, und dass speziell die Solvation der Na^+ -Ionen durch 1,4-Dioxan weitaus geringer sein muss als durch Wasser. Des Weiteren folgern sie, dass Phasentrennung in NaCl - 1,4-Dioxan - Wasser Lösungen auf eine Weise erfolgt, dass Wasseraggregate an den Hydrathüllen der Na^+ - und Cl^- -Ionen akkumulieren und 1,4-Dioxan Moleküle von den Wasseraggregaten ausgeschlossen werden. Dieses führt zur Phasentrennung in zwei Phasen, eine an Wasser reiche- und eine an 1,4-Dioxan reiche Phase mit unterschiedlichen NaCl Konzentrationen. Diese Phasentrennung wurde ebenfalls von Bešter und Dolar untersucht und im Phasendiagramm beschrieben [10]. Hefter, Marcus und Earle Waghorne weisen darauf hin, dass in Lösungsmittelmischungen von Wasser mit einem organischen Solvent die Struktur des Wassers bereits durch das Cosolvent modifiziert ist und zusätzliche Effekte durch Ionen verursacht werden [38].

7.1 Vier NaCl - 1,4-Dioxan - Wasser Systeme

Im System NaCl - 1,4-Dioxan - Wasser kann Phasentrennung im Bereich zwischen $x_D = 0.11$ und $x_D = 0.69$ auftreten [10]. Takamuku et al. zeigen das zu diesem System gehörende Phasendiagramm bei 298.2 K [84]. Es stellt die Abhängigkeit der Phasentrennung von der Natriumchlorid Konzentration in den jeweiligen 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen dar und gibt Auskunft über die maximale Löslichkeit von NaCl in den Mischungen.

Mikroheterogenität ist in den 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen und NaCl - 1,4-Dioxan - Wasser Lösungen bereits erkennbar, bevor Phasentrennung auftritt. Um MC Vergleiche im Bereich der im Experiment stattfindenden Phasentrennung durchführen zu können, werden MC Simulationen vier verschiedener NaCl - 1,4-Dioxan - Wasser Systeme durchgeführt. Lösungsmittel ist die 1,4-Dioxan - Wasser Mischung *D05W* (Tab. (4.1)) mit $x_D = 0.5$. Die Konzentrationen der NaCl - Lösungen in diesen Systemen betragen $c_{NaCl} = 0.104 \text{ mol/dm}^3$, $c_{NaCl} = 0.226 \text{ mol/dm}^3$, $c_{NaCl} = 0.361 \text{ mol/dm}^3$ und $c_{NaCl} = 0.481 \text{ mol/dm}^3$. Die ersten beiden Systeme, *NaCl0.104D05W* und *NaCl0.226D05W*, befinden sich innerhalb des experimentellen Einphasenbereichs, das dritte System, *NaCl0.361D05W*, befindet sich nahe dem Einphasen - Zweiphasen Grenzbereich und das vierte System, *NaCl0.481D05W*, befindet sich im Zweiphasenbereich in der Nähe der maximalen NaCl Löslichkeit. Die Systeme wurden so gewählt, dass den experimentellen Gegebenheiten entsprechend eine 1 : 1 Teilchenmischung von 1,4-Dioxan- und Wasser Molekülen bei der höchsten verwendeten NaCl Konzentration in eine an Wasser sehr reiche und eine an Wasser sehr arme Phase aufspalten kann.

Die Behandlung der Phasentrennung im NVT-Ensemble ist mit dem Fehler behaftet, dass sich im Experiment auftretende Volumenveränderungen in einer Verfälschung des mittleren Druckes des Systems niederschlagen können. So beträgt der MC Druckunterschied zwischen *D05W* und *NaCl0.481D05W* ungefähr 15.6 MPa. Über das gesamte System gemittelte Ergebnisse aus den MC Rechnungen müssen also zusätzlich zu den Mittelwerten, die keine direkte Auskunft über lokale Unterschiede geben, auch unter diesem Vorbehalt interpretiert werden.

7.2 Paarverteilungsfunktionen, Orientierungskorrelationen und Verteilungen von Paarwechselwirkungsenergien aus MC Simulationen der vier Systeme

Wie bereits in Kapitel 4.3 dargelegt, steigen die Peaks der aus den MC Simulationen gewonnenen Site-Site Paarverteilungsfunktionen des Wassers (Abb. (4.3)), wenn dieses mit 1,4-Dioxan versetzt wird. Abb. (7.1, links) gibt zu Vergleichszwecken dieses

7.2 Paarverteilungsfunktionen, Orientierungskorrelationen und Verteilungen von Paarwechselwirkungsenergien aus MC Simulationen der vier Systeme 95

Verhalten noch einmal wieder, und so ist zu sehen, dass der erste Peak der O_W-H_W -Paarverteilungsfunktion einer 1,4-Dioxan - Wasser Mischung mit $x_D = 0.5$ eine Höhe von ungefähr 6.5 erreicht. Wird dieser Mischung NaCl in den vier genannten Konzentrationen zugefügt, so ist in Abb. (7.1, rechts) zu erkennen, dass dies mit zunehmender NaCl Konzentration zu einer Verringerung der Höhe dieses ersten Peaks führt. Ausgehend von der Peakhöhe 6.5 ohne NaCl Zusatz wird schliesslich eine Peakhöhe von nur noch 5.0 erreicht. Die erste Peakhöhe der entsprechenden O_W-H_W -Paarverteilungsfunktion in reinem Wasser liegt bei ca. 1.5 und verändert sich bei Zugabe von NaCl in diesem Konzentrationsbereich nicht.

Die mittlere Orientierungskorrelation zweier benachbarter Wasser Moleküle in den 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen entspricht einem mittleren Winkel zwischen den Dipolvektoren von ca. 63° ($\cos 63^\circ \approx 0.45$), wie aus den ersten Maxima der mittleren Orientierungskorrelationsfunktionen in Abb. (7.1, links unten) ersichtlich wird. Abb. (7.1, rechts unten) zeigt, dass der Zusatz von wenig NaCl den mittleren Winkel zwischen den Dipolvektoren zweier benachbarter Wasser Moleküle zunächst stärker vergrössert, da das Maximum, ausgehend von ca. 0.45 ohne NaCl Zusatz, auf ca. 0.29 sinkt ($\cos 73^\circ \approx 0.29$). Weiterer NaCl Zusatz erhöht dieses Maximum, verringert also diesen mittleren Winkel wieder bis auf ca. 68° ($\cos 68^\circ \approx 0.37$).

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass Zunahme der NaCl Konzentration in den vier Systemen den Trend der O_W-H_W -Paarverteilungsfunktionen und den Trend der mittleren Wasser-Wasser Orientierungskorrelationsfunktionen in Richtung der entsprechenden Funktionen des reinen Wassers erkennen lässt und auf zunehmende Wasseranreicherung, wie sie bei der Phasentrennung im Experiment entsteht, hinweisen kann.

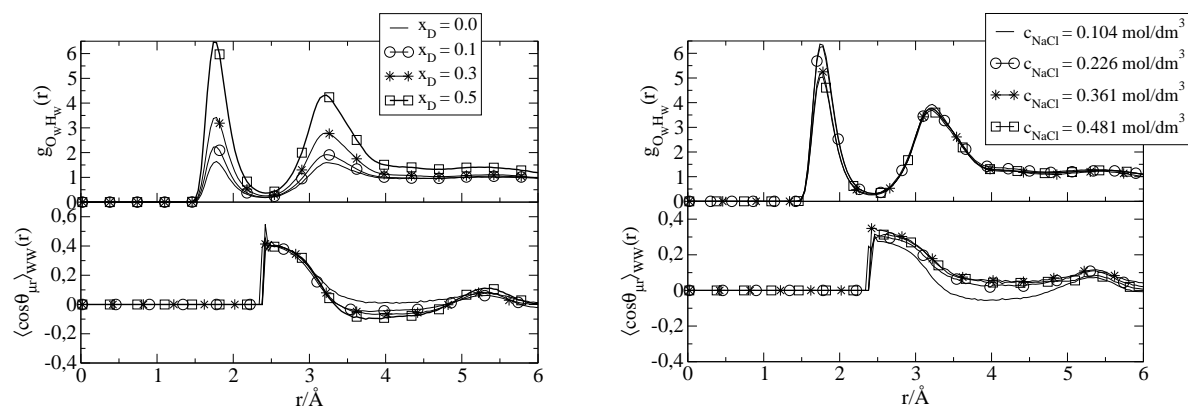


Abbildung 7.1: Vergleich der O_W-H_W -Paarverteilungsfunktionen des Wassers (oben) mit den abstandsabhängigen mittleren Wasser-Wasser Orientierungskorrelationsfunktionen (unten), links in 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen und rechts in den NaCl - 1,4-Dioxan - Wasser Lösungen mit $x_D = 0.5$ und den Konzentrationen c_{NaCl} .

Die ersten Maxima der Na^+ -Wasser- und Na^+ -Dioxan-Paarverteilungsfunktionen in Abb. (7.2) zeigen über die bekannte und in Kapitel 6.3 dargelegte geringe Neigung des 1,4-Dioxans zur Solvation des Na^+ -Ions hinausgehend gegenläufige Trends der Solvation des Na^+ -Ions durch Wasser und durch 1,4-Dioxan in den vier Systemen. Mit zunehmender NaCl Konzentration sinkt der Na^+ -Wasser Peak (Abb. (7.2), oben) auf einen konstanten Wert. Der Na^+ -Dioxan Peak (Abb. (7.2), unten) steigt zunächst und sinkt im Bereich der Phasentrennung wieder.

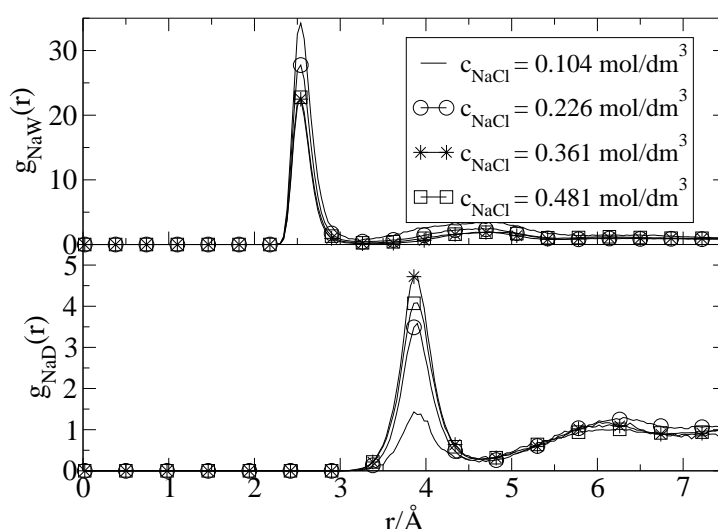


Abbildung 7.2: Vergleich der Center-Center Paarverteilungsfunktionen $g_{NaW}(r)$ (oben) und $g_{NaD}(r)$ (unten) in den NaCl - 1,4-Dioxan - Wasser Lösungen mit $x_D = 0.5$ und den Konzentrationen c_{NaCl} .

Auch die Verteilung des LJ-Anteils der Wasser-Wasser- und Dioxan-Dioxan Paarwechselwirkungsenergien in Abb. (7.3) unterstreichen die genannten Trends. Die LJ-Paarwechselwirkungsenergie der meisten Wasser- und Dioxan-Paare in den Systemen ist gleich Null. In allen betrachteten 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen (Abb. (7.3), links) und NaCl - 1,4-Dioxan - Wasser Lösungen (Abb. (7.3), rechts) tritt jedoch bei einem konstanten Anteil von Dioxan-Paaren (Abb. (7.3), unten) eine LJ-Paarwechselwirkungsenergie in der Größenordnung von ungefähr 4000 J/mol auf.

Der Anteil von Wasser-Paaren (Abb. (7.3), oben) mit einer von Null verschiedenen LJ-Paarwechselwirkungsenergie in der Größenordnung von bis zu 700 J/mol ist jedoch nicht konstant, sondern vergrößert sich mit Wasserabnahme in den 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen und zeigt in den NaCl - 1,4-Dioxan - Wasser Lösungen zunächst fallende und dann steigende Tendenz mit Zunahme der NaCl Konzentration.

Dies können ebenfalls Hinweise auf nicht kontinuierliche Veränderungen in den Systemen sein.

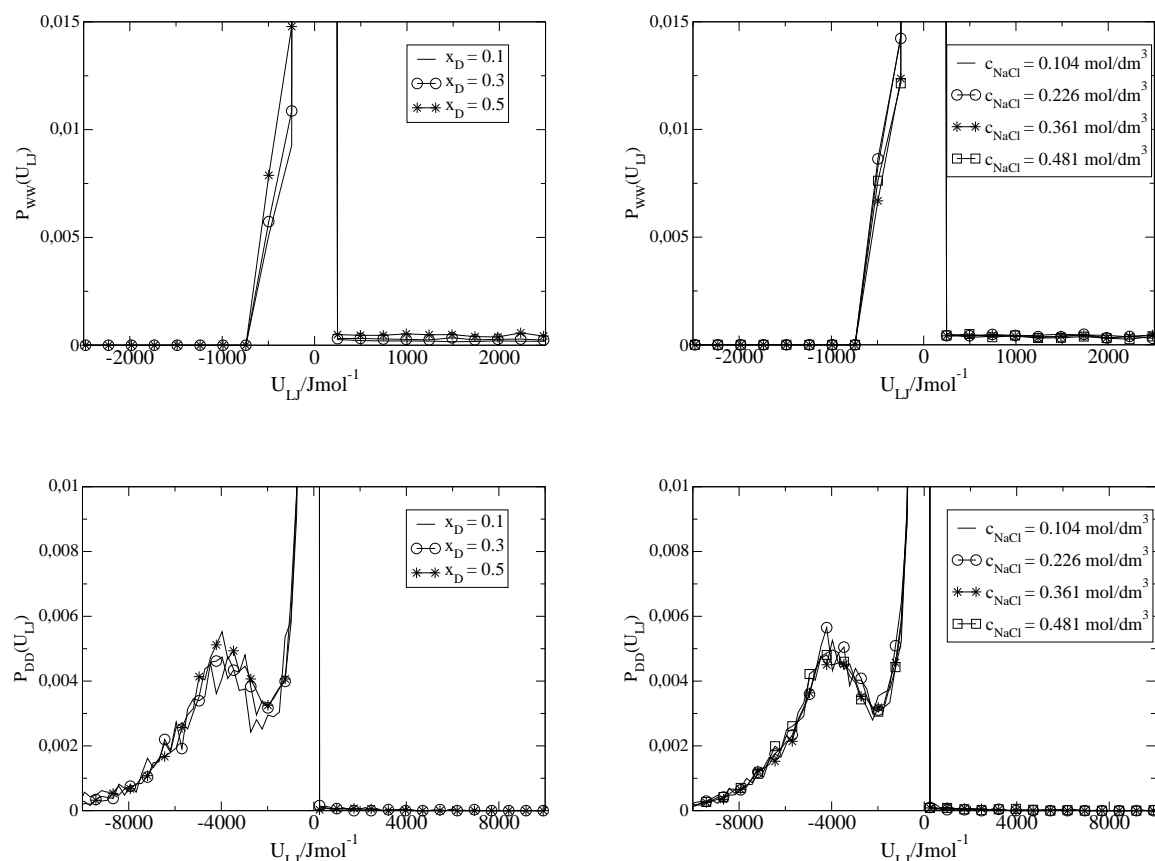


Abbildung 7.3: Verteilung des LJ-Anteils der Paarwechselwirkungsenergien $P_{WW}(U_{LJ})$ von Wasser (oben) und $P_{DD}(U_{LJ})$ von 1,4-Dioxan (unten), links in 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen und rechts in den NaCl - 1,4-Dioxan - Wasser Lösungen mit $x_D = 0.5$ und den Konzentrationen c_{NaCl} .

7.3 Innere Exzessenergien und Solvatationsenergien aus MC Simulationen der vier Systeme

Tabelle (7.1) zeigt, dass der Betrag der mittleren inneren Exzessenergie, sowie der Betrag ihres Coulomb-Anteils in den NaCl - 1,4-Dioxan - Wasser Systemen mit zunehmender NaCl Konzentration kontinuierlich steigen. Der Betrag des LJ-Anteils sinkt kontinuierlich.

Da es sich hierbei um mittlere Systemwerte handelt, können keinerlei Informationen hinsichtlich einer Phasentrennung abgeleitet werden.

Tabelle 7.1: Mittlere innere Exzessenergie $\langle U^{ex} \rangle$, ihr LJ-Anteil $\langle U_{LJ}^{ex} \rangle$ und ihr Coulomb-Anteil $\langle U_C^{ex} \rangle$ in vier NaCl - 1,4-Dioxan - Wasser Lösungen (aus MC Simulationen).

System	x_D	$\frac{c_{NaCl}}{mol\ dm^{-3}}$	$\frac{\langle U^{ex} \rangle}{kJ\ mol^{-1}}$	$\frac{\langle U_{LJ}^{ex} \rangle}{kJ\ mol^{-1}}$	$\frac{\langle U_C^{ex} \rangle}{kJ\ mol^{-1}}$
NaCl0.104D05W	0.5	0.104	-43.8	-11.9	-32.0
NaCl0.226D05W	0.5	0.226	-47.8	-11.4	-36.3
NaCl0.361D05W	0.5	0.361	-52.0	-11.0	-41.0
NaCl0.481D05W	0.5	0.481	-56.0	-10.5	-45.4

Die mittlere Anzahl $\langle n_i^{solv} \rangle$ der Wasser Moleküle (*solv*) in der Hydrathülle eines zentralen Wasser Moleküls (*i*) ist mit $\langle n_W^W \rangle = 2.3$ in allen vier Systemen konstant. Die mittlere Anzahl der Wasser Moleküle in der Solvathülle eines 1,4-Dioxan Moleküls ist konstant $\langle n_D^W \rangle = 5.1$ und der 1,4-Dioxan Moleküle in der Solvathülle eines 1,4-Dioxan Moleküls konstant $\langle n_D^D \rangle = 9.5$. Doch die entsprechenden mittleren Solvatationsenergien $\langle U_W^W \rangle$, $\langle U_D^W \rangle$ und $\langle U_D^D \rangle$, die gemäss Gleichung (1.59) definiert und in Tabelle (7.2) aufgelistet sind, zeigen mit Zunahme der NaCl Konzentration betragsmässig sinkende Werte. Zum Vergleich sind in Tabelle (7.3) die mittleren Solvatationsenergien von 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen bei verschiedenen Molenbrüchen des 1,4-Dioxans zusammengestellt.

Die mittlere Anzahl der Wasser Moleküle in der Hydrathülle eines Na^+ -Ions $\langle n_{Na}^W \rangle$ sinkt mit zunehmender NaCl Konzentration von 4.9 über 3.8 auf 2.8 und steigt schliesslich auf 3.0. Die mittlere Anzahl der 1,4-Dioxan Moleküle in der Solvathülle eines Na^+ -Ions $\langle n_{Na}^D \rangle$ steigt mit zunehmender NaCl Konzentration von 0.8 über 1.8 auf 2.5 und sinkt schliesslich auf 2.2. Die entsprechenden mittleren Solvatationsenergien $\langle U_{Na}^W \rangle$ und $\langle U_{Na}^D \rangle$ in Tabelle (7.2) zeigen den gleichen Trend.

Tabelle 7.2: Mittlere Solvatationsenergien $\langle U_i^{solv} \rangle$ in den vier NaCl - 1,4-Dioxan - Wasser Lösungen (aus MC Simulationen).

System	x_D	$\frac{c_{NaCl}}{mol\,dm^{-3}}$	$\frac{\langle U_W^W \rangle}{kJ\,mol^{-1}}$	$\frac{\langle U_D^W \rangle}{kJ\,mol^{-1}}$	$\frac{\langle U_D^D \rangle}{kJ\,mol^{-1}}$	$\frac{\langle U_{Na}^W \rangle}{kJ\,mol^{-1}}$	$\frac{\langle U_{Na}^D \rangle}{kJ\,mol^{-1}}$
NaCl0.104D05W	0.5	0.104	-28.2	-16.9	-27.1	-440.6	- 13.0
NaCl0.226D05W	0.5	0.226	-25.1	-16.6	-26.6	-346.0	- 83.5
NaCl0.361D05W	0.5	0.361	-25.0	-16.2	-26.0	-257.9	-123.0
NaCl0.481D05W	0.5	0.481	-20.7	-16.2	-25.8	-261.3	- 89.8

Tabelle 7.3: Mittlere Solvatationsenergien $\langle U_i^{solv} \rangle$ in *SPC/E* Wasser und in verschiedenen 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen (aus MC Simulationen).

System	x_D	$\frac{\langle U_W^W \rangle}{kJ\,mol^{-1}}$	$\frac{\langle U_D^W \rangle}{kJ\,mol^{-1}}$	$\frac{\langle U_D^D \rangle}{kJ\,mol^{-1}}$
SPC/E	0.0	-42.3		
D01W	0.1	-41.7	-56.6	-10.0
D03W	0.3	-35.1	-32.6	-21.2
D05W	0.5	-31.1	-18.1	-26.8
D08W	0.8	-22.6	- 6.3	-30.6

7.4 Systemschnappschüsse aus MC Simulationen

Schnappschüsse der Systeme $D05W$ und $NaCl0.481D05W$ in Abb. (7.4) zeigen Mikroheterogenität und andeutungsweise das Entstehen der Phasentrennung.

In der 1,4-Dioxan - Wasser Mischung $D05W$ (Abb. (7.4), links) wird Mikroheterogenität aufgrund veränderter Wasserstruktur sichtbar. In der NaCl - 1,4-Dioxan - Wasser Lösung $NaCl0.481D05W$ (Abb. (7.4), rechts) ist in der Umgebung der Ionen Wasseranreicherung zu sehen. Das Ausschliessen der 1,4-Dioxan Moleküle aus diesen Bereichen führt zu deutlich erkennbarer Mikroheterogenität und kann als Hinweis auf entstehende Phasentrennung interpretiert werden.

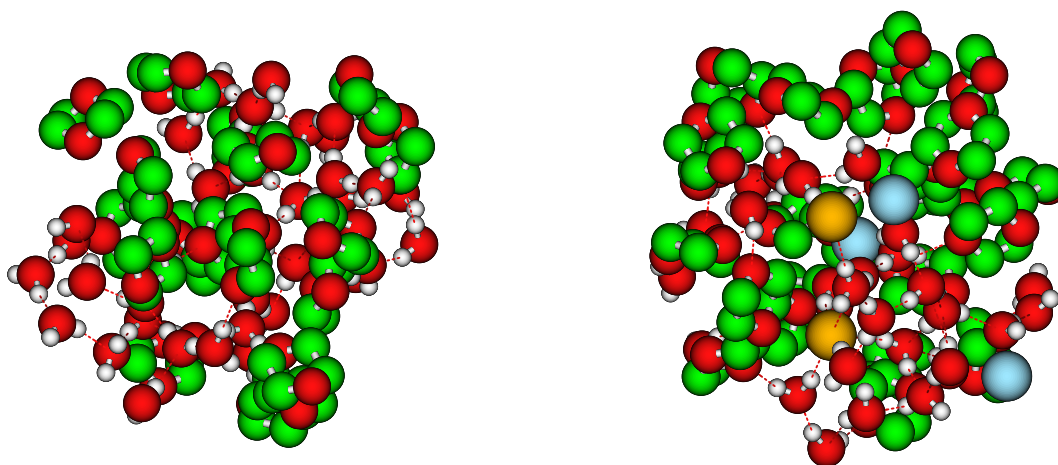


Abbildung 7.4: Schnappschüsse aus MC Simulationen: links 1,4-Dioxan - Wasser Mischung mit $x_D = 0.5$ und rechts NaCl - 1,4-Dioxan - Wasser Lösung mit $x_D = 0.5$ und $c_{NaCl} = 0.481 \text{ mol/dm}^3$ (Na^+ blau, Cl^- gelb, O-Site rot, C-Site grün, H-Site weiss).

Kapitel 8

Natriumhalogenidlösungen in einer 1,4-Dioxan - Wasser - Mischung mit verschiedenen Potentialmodellen

Alfridsson, Ninham und Wall untersuchten, welche Rolle die spezifischen Eigenschaften von Co-Ionen und Luftbläschen bei der Wechselwirkung von Kolloiden spielen [2]. Sie führten in einer Suspension von geladenen Paraffin Partikeln Messungen durch, um die Anfangsaggregationsratenkonstante als Funktion von Konzentration und Elektrolyttyp, mit und ohne Luftbläschen in der Messprobe, zu bestimmen. Sie stellten in Abhängigkeit von dem Vorhandensein von Luftbläschen und je nach Ionenpaar spezifische Co-Ionen Oberflächenadsorption fest. Des Weiteren prognostizierten sie, dass andere hydrophobe Lösungsmittelteilchen die durch Luftbläschen erzeugten spezifischen Ioneneffekte zeigen können.

Kunz, Belloni, Bernard und Ninham [53] beschreiben osmotische Koeffizienten und Oberflächenspannung wässriger Elektrolytlösungen mit Hilfe von HNC Rechnungen geladener "Harter Kugeln" mit Dispersionswechselwirkung. Sie schlugen vor, die angepassten Ionenradien und ermittelten Exzesspolarisierbarkeiten der Ionen zur Beschreibung weiterer Ioneneigenschaften, wie zum Beispiel des Verhaltens an Oberflächen, einzusetzen. In den letzten Jahren wurden auch verstärkt Simulationen unter Einbeziehung der Polarisierbarkeit der Ionen in Lösungen durchgeführt [81, 47, 87, 48], um Solvation und Hydratation unter dem Einfluss der Polarisierbarkeit der Ionen zu untersuchen.

Natriumhalogenid - 1,4-Dioxan - Wasser Lösungen stellen geeignete Systeme dar, ionenspezifisches Verhalten an Oberflächen mit Hilfe von MC Simulationen zu untersuchen. 1,4-Dioxan Moleküle lassen aufgrund ihrer Grösse die Beobachtung möglicher Oberflächeneffekte zu, sind in der Lage Natriumionen zu solvatisieren und zeigen hydrophobe Hydratation.

Um die elementaren strukturellen Eigenschaften der Ionensolvatation durch 1,4-Dioxan in diesen Vielteilchensystemen, sowie Ionenhydratation und Ionenassoziation zu untersuchen, wurden NVT Ensemble MC Simulationen unter Standardbedingungen durchgeführt, die

die Polarisierbarkeit der Moleküle und Ionen explizit ausschlossen beziehungsweise explizit mit einbezogen. Entsprechende Untersuchungen an Natriumhalogenid - Tetrahydrofuran - Wasser Lösungen wurden ebenfalls durchgeführt. Bereits bei [25] wurde gezeigt, dass die MC Simulation von reinem Tetrahydrofuran unter Einbeziehung der Polarisierbarkeit zu einer verbesserten DK führt.

Die Wechselwirkungsenergie U eines Vielteilchensystems ergibt sich, wie in Kapitel 1.3 dargelegt, als Summe der zwischenmolekularen Paarwechselwirkungen vom Lennard-Jones-Coulomb Typ

$$U = U^{LJ(6,12)} + U^C \quad (8.1)$$

Elektrolytlösungen werden mit Gleichung (8.1) in einer ersten Näherung, jedoch unter Einbeziehung der Vielteilchen-Polarisationsenergie U^{POL} besser beschrieben. Die Wechselwirkungsenergie U ist dann die Summe des zwischenmolekularen Paarwechselwirkungsterms vom Lennard-Jones-Coulomb Typ und der Vielteilchen-Polarisationsenergie U^{POL}

$$U = U^{LJ(6,12)} + U^C + U^{POL} \quad (8.2)$$

Da die Polarisationsenergie U^{POL} in der Lage sein kann, den anziehenden Anteil des LJ(6,12) Potentials mit zu übernehmen, kommt im folgenden auch eine Beschreibung der Wechselwirkungsenergie U zur Anwendung, die auf den r^{-6} -Term des LJ Potentials verzichtet und nur den r^{-12} -Term des LJ Potentials, also $U^{LJ(12)}$, berücksichtigt:

$$U = U^{LJ(12)} + U^C + U^{POL} \quad (8.3)$$

Der verbleibende Weichkugel-Paarwechselwirkungsterm $U^{LJ(12)}$ lautet dann wie folgt:

$$U^{LJ(12)}(r) = 4\varepsilon \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} \quad (8.4)$$

In den MC Simulationen wird für 1,4-Dioxan das Potentialmodell *DXC* aus Tabelle (2.1) verwendet. Die ebenfalls in Tabelle (2.1) aufgeführten anisotropen Polarisierbarkeiten des *DXC* wurden, wie in Kapitel 2.1 dargelegt, mit GAUSSIAN98 [30] ermittelt. Für Tetrahydrofuran wird das Potentialmodell *THF* aus Tabelle (3.6) und seine anisotropen Polarisierbarkeiten aus Tabelle (3.4) verwendet. Wird in den simulierten Systemen die Polarisationsenergie des Wassers explizit mit einbezogen, so kommt aus Gründen, die in Kapitel 2.2 genauer dargelegt sind, für Wasser das *SPC* Potentialmodell aus Tabelle (2.4) zur Anwendung, ansonsten das in der gleichen Tabelle aufgeführte *SPC/E* Potentialmodell. Die Potentialmodelle der Natrium- und Halogenidionen bestehen aus den Ionenladungen und den in Tabelle (6.1) aufgelisteten LJ Parametern. Die zur Anwendung kommenden isotropen Polarisierbarkeiten der Ionen [61] sind mit den anisotropen Polarisierbarkeiten des Wassers, 1,4-Dioxans und Tetrahydrofurans aus den oben genannten Tabellen in

Tabelle (8.1) gemeinsam aufgelistet.

Tabelle 8.1: Isotrope Polarisierbarkeiten α [61] für Na^+ -, Cl^- -, Br^- - und I^- -Ionen und molekulare anisotrope Polarisierbarkeiten α_{xx} , α_{yy} und α_{zz} für *SPC*, *DXC* und *THF*.

	$\alpha/\text{\AA}^3$	$\alpha_{xx}/\text{\AA}^3$	$\alpha_{yy}/\text{\AA}^3$	$\alpha_{zz}/\text{\AA}^3$
Na^+	0.2556			
Cl^-	3.4162			
Br^-	4.8414			
I^-	6.9636			
SPC		1.44	1.44	1.44
DXC		5.55	5.74	7.04
THF		7.51	6.32	6.68

Die MC Simulationen von Natriumhalogenid - 1,4-Dioxan - Wasser Lösungen und Natriumhalogenid - Tetrahydrofuran - Wasser Lösungen wurden unter Berücksichtigung der drei verschiedenen Gleichungen (8.1), (8.2) und (8.3) zur Beschreibung der Wechselwirkungsenergie U durchgeführt. Für die Elektrolytlösungen wurde NaCl, NaBr und NaI mit der Konzentration $c_{el} = 1.9 \text{ mol/dm}^3$ in Wasser - 1,4-Dioxan- und in Wasser - Tetrahydrofuran Mischungen mit Molenbruch $x_D = x_T = 0.15$ verwendet.

Im Potentialmodellsystem *EWA* wird $U^{LJ(6,12)}$ und U^C berücksichtigt, und ohne Polarisierbarkeiten die Potentialmodelle der Ionen, des *DXC* oder *THF* und des effektiven *SPC/E* zusammen mit Gleichung (8.1) verwendet.

Im Potentialmodellsystem *EMP* wird $U^{LJ(6,12)}$, U^C und U^{POL} berücksichtigt, und mit Polarisierbarkeiten die Potentialmodelle der Ionen, des *DXC* oder *THF* bzw. ohne Polarisierbarkeiten das Potentialmodell des effektiven *SPC/E* zusammen mit Gleichung (8.2) verwendet.

Im Potentialmodellsystem *WKEMP* wird $U^{LJ(12)}$, U^C und U^{POL} berücksichtigt, und mit Polarisierbarkeiten die Potentialmodelle der Ionen, des *DXC* oder *THF* und des *SPC* zusammen mit Gleichung (8.3) verwendet.

Abschliessend findet eine kritische Betrachtung der verschiedenen Gleichungen (8.1), (8.2) und (8.3) zur Beschreibung der Wechselwirkungsenergie U eines Vielteilchensystems anhand von Ergebnissen aus MC Simulationen des flüssigen Tetrachlorkohlenstoffs statt.

8.1 Ionensolvatation in der 1,4-Dioxan - Wasser - Mischung

Das kleine Molekül Ensemble in Abb. (8.1) zeigt einen Schnappschuss aus der MC Simulation der Natriumiodid - 1,4-Dioxan - Wasser Lösung im System *EMP* und gibt ein mögliches Arrangement der Ionen und Moleküle wieder.

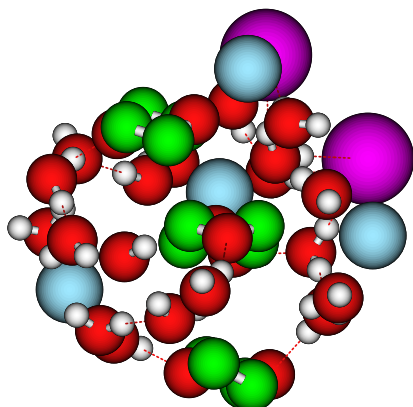


Abbildung 8.1: Schnappschuss eines kleinen Natriumiodid - 1,4-Dioxan - Wasser Ensembles aus der MC Simulation des Systems *EMP* (Na^+ blau, I^- lila, O-Site rot, C-Site grün, H-Site weiss).

Abb. (8.2) zeigt die Ion-Wasser- und Ion-Dioxan-Paarverteilungsfunktionen aus MC Simulationen von Natriumhalogenid (NaHal) - 1,4-Dioxan - Wasser Lösungen der Systeme *EWA* (oben), *EMP* (mitte) und *WKEMP* (unten).

Der erste Peak der Na^+ -Wasser-Paarverteilungsfunktionen $g_{\text{Na}^+\text{W}}(r)$ ist in allen drei Systemen fast identisch und variiert in den verschiedenen Halogenidlösungen praktisch nicht. Die ersten Peaks der $g_{\text{Hal}^-\text{W}}(r)$ zeigen die charakteristische Abhängigkeit von Durchmesser und Ladungsdichte der Anionen. Die Peaks der $g_{\text{Hal}^-\text{D}}(r)$ bei ca. 5.5 Å lassen die selektive Solvatation der Anionen durch Wasser erkennen.

Für ionenspezifische Oberflächeneffekte am 1,4-Dioxan sind die Na^+ -Dioxan-Paarverteilungsfunktionen $g_{\text{Na}^+\text{D}}(r)$ von besonderem Interesse. Sie zeigen im Bereich von 2 Å bis 4 Å bemerkenswerte Unterschiede zwischen den Systemen *EWA*, *EMP* und *WKEMP*. Die Peakhöhen der $g_{\text{Na}^+\text{D}}(r)$ bei ungefähr 4 Å sind von System und Halogenidanion in der Lösung abhängig. In der Iodidlösung des Systems *EWA* erreicht das Maximum von $g_{\text{Na}^+\text{D}}(r)$ einen Wert von beinahe 4 und sinkt in der Bromid- und Chloridlösung über 3.5 auf 3. Im System *EMP* kehren sich diese Verhältnisse um, und im System *WKEMP*

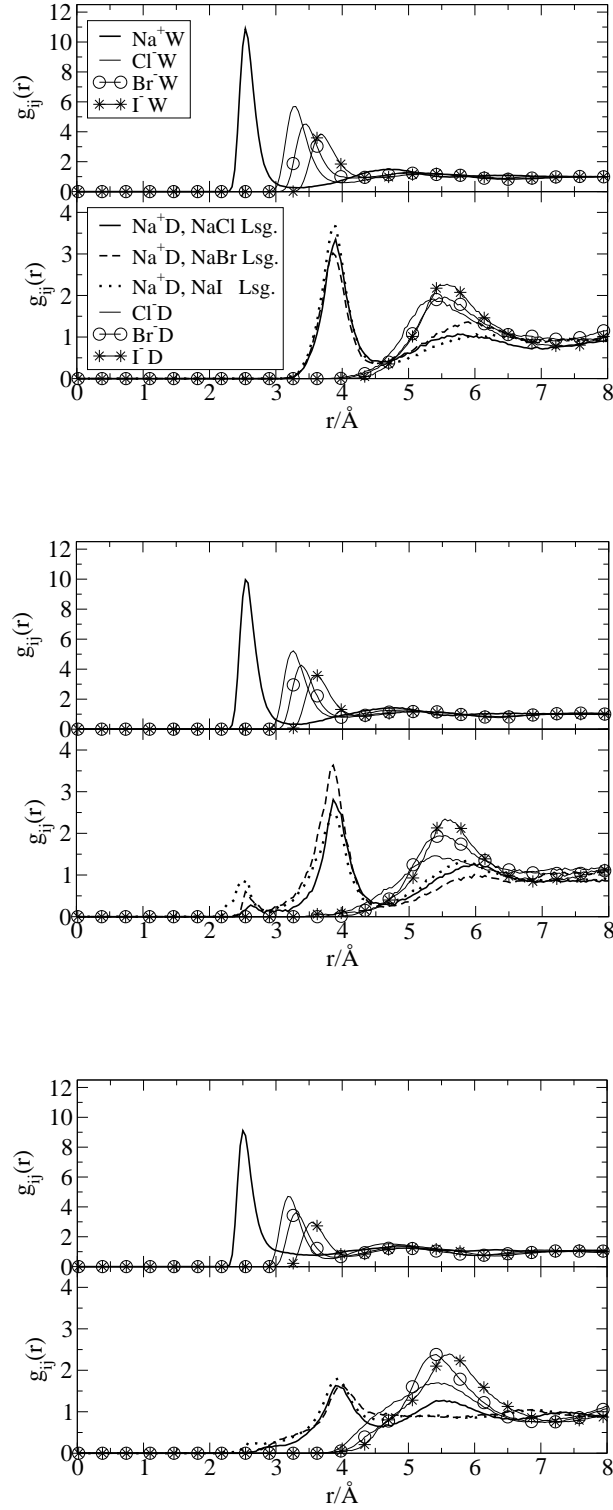


Abbildung 8.2: Paarverteilungsfunktionen der Ionenhydratation $g_{IW}(r)$ (obere Hälfte) und der Ionensolvatation durch 1,4-Dioxan $g_{ID}(r)$ (untere Hälfte) in der gemischten Lösung in den drei Systemen *EWA* (oben), *EMP* (mitte) und *WKEMP* (unten).

werden, unabhängig vom gelösten Anion, bei einem Wert von höchstens 2 die niedrigsten Maxima erreicht. Besonders auffällig sind die Prepeaks bei ungefähr 2.5 Å im System *EMP*. Sie treten im System *EWA* nicht auf, sind jedoch im System *WKEMP* noch vorhanden. Offenbar führt die Berücksichtigung von U^{POL} zu einem veränderten Verhalten des 1,4-Dioxans in der Solvathülle der Na^+ -Kationen, auch in Abwesenheit der LJ-Anziehung. Die unterschiedlichen Höhen der Peaks und Prepeaks zeigen den unterschiedlichen Einfluss der Co-Anionen.

Die mittleren inneren Exzessenergien $\langle U^{ex} \rangle$, ihre LJ-Anteile $\langle U_{LJ}^{ex} \rangle$ bzw. $\langle U_{LJ(12)}^{ex} \rangle$ bei *WKEMP*, ihre Coulomb-Anteile $\langle U_C^{ex} \rangle$ und ihre Anteile aus der Polarisierbarkeit der Teilchen $\langle U_{POL}^{ex} \rangle$ in den NaHal - 1,4-Dioxan - Wasser Lösungen der Systeme *EWA*, *EMP* und *WKEMP* sind in den Tabellen (8.2), (8.3) und (8.4) aufgelistet.

$\langle U^{ex} \rangle$ variiert zwischen den Systemen um weniger als 10 kJ/mol. Systemunabhängig verringert sich $\langle U^{ex} \rangle$ geringfügig mit zunehmendem Durchmesser des Halogenidanions in den Lösungen. Auffällig ist, dass der im System *WKEMP* nicht vorhandene anziehende Part des LJ-Anteils der inneren Exzessenergie offenbar vom Anteil aus der Polarisierbarkeit der Teilchen $\langle U_{POL}^{ex} \rangle$ mitgetragen wird (Tabelle (8.4)).

Die mittleren Ionenhydratationsenergien $\langle U_i^W \rangle$ und mittleren Ionensolvatationsenergien durch 1,4-Dioxan $\langle U_i^D \rangle$ in den Systemen *EWA*, *EMP* und *WKEMP* sind in den Tabellen (8.5), (8.6) und (8.7) aufgelistet.

Die Ionenhydratationsenergien $\langle U_i^W \rangle$ lassen, wie zu erwarten, kleinere Unterschiede in der mittleren Hydratationsenergie der Natriumionen $\langle U_{Na}^W \rangle$ und grössere Unterschiede in der mittleren Hydratationsenergie der Halogenidanionen $\langle U_{Hal}^W \rangle$ in den einzelnen Natriumhalogenidlösungen erkennen. Zwischen den Systemen sind die Unterschiede insgesamt grösser. Die mittlere Solvatationsenergie der Natriumionen durch 1,4-Dioxan $\langle U_{Na}^D \rangle$ ist erwartungsgemäss gering, doch auch hier gibt es deutliche Unterschiede zwischen den Systemen. Unterschiede sind auch zwischen den $\langle U_{Na}^D \rangle$ der verschiedenen Natriumhalogenidlösungen erkennbar. Die geringen mittleren Solvatationsenergien zwischen Halogenidanionen und 1,4-Dioxan $\langle U_{Hal}^D \rangle$ in den Systemen *EWA* und *EMP*, und die Umkehrung des Vorzeichens von $\langle U_{Hal}^D \rangle$ im System *WKEMP* belegen die selektive Solvation der Halogenidanionen in den NaHal - 1,4-Dioxan - Wasser Lösungen.

Tabelle 8.2: Mittlere innere Exzessenergie $\langle U^{ex} \rangle$, ihr LJ-Anteil $\langle U_{LJ}^{ex} \rangle$, ihr Coulomb-Anteil $\langle U_C^{ex} \rangle$ und ihr Anteil aus der Polarisierbarkeit der Teilchen $\langle U_{POL}^{ex} \rangle$ in NaHal - 1,4-Dioxan - Wasser Lösungen des Systems *EWA*.

Lösung	$\frac{\langle U^{ex} \rangle}{kJmol^{-1}}$	$\frac{\langle U_{LJ}^{ex} \rangle}{kJmol^{-1}}$	$\frac{\langle U_C^{ex} \rangle}{kJmol^{-1}}$	$\frac{\langle U_{POL}^{ex} \rangle}{kJmol^{-1}}$
NaCl-SPC/E-D	-73.1	4.0	-77.1	
NaBr-SPC/E-D	-72.0	3.8	-75.8	
NaI -SPC/E-D	-70.8	3.5	-74.3	

Tabelle 8.3: Mittlere innere Exzessenergie $\langle U^{ex} \rangle$, ihr LJ-Anteil $\langle U_{LJ}^{ex} \rangle$, ihr Coulomb-Anteil $\langle U_C^{ex} \rangle$ und ihr Anteil aus der Polarisierbarkeit der Teilchen $\langle U_{POL}^{ex} \rangle$ in NaHal - 1,4-Dioxan - Wasser Lösungen des Systems *EMP*.

Lösung	$\frac{\langle U^{ex} \rangle}{kJmol^{-1}}$	$\frac{\langle U_{LJ}^{ex} \rangle}{kJmol^{-1}}$	$\frac{\langle U_C^{ex} \rangle}{kJmol^{-1}}$	$\frac{\langle U_{POL}^{ex} \rangle}{kJmol^{-1}}$
NaCl-SPC/E-D	-73.4	4.3	-76.4	-1.4
NaBr-SPC/E-D	-73.2	4.6	-74.3	-3.6
NaI -SPC/E-D	-73.0	4.5	-72.1	-5.4

Tabelle 8.4: Mittlere innere Exzessenergie $\langle U^{ex} \rangle$, ihr LJ(12)-Anteil $\langle U_{LJ(12)}^{ex} \rangle$, ihr Coulomb-Anteil $\langle U_C^{ex} \rangle$ und ihr Anteil aus der Polarisierbarkeit der Teilchen $\langle U_{POL}^{ex} \rangle$ in NaHal - 1,4-Dioxan - Wasser Lösungen des Systems *WKEMP*.

Lösung	$\frac{\langle U^{ex} \rangle}{kJmol^{-1}}$	$\frac{\langle U_{LJ(12)}^{ex} \rangle}{kJmol^{-1}}$	$\frac{\langle U_C^{ex} \rangle}{kJmol^{-1}}$	$\frac{\langle U_{POL}^{ex} \rangle}{kJmol^{-1}}$
NaCl-SPC-D	-77.7	39.0	-82.3	-34.4
NaBr-SPC-D	-77.1	39.8	-81.0	-36.0
NaI -SPC-D	-75.0	41.2	-80.6	-35.5

**8. Natriumhalogenidlösungen in einer 1,4-Dioxan - Wasser - Mischung mit
108 verschiedenen Potentialmodellen**

Tabelle 8.5: Mittlere Solvatationsenergien $\langle U_i^{solv} \rangle$ in den NaHal - 1,4-Dioxan - Wasser Lösungen des Systems *EWA*.

	NaCl-SPC/E-D	NaBr-SPC/E-D	NaI-SPC/E-D
i/solv	$\frac{\langle U_i^{solv} \rangle}{kJmol^{-1}}$	$\frac{\langle U_i^{solv} \rangle}{kJmol^{-1}}$	$\frac{\langle U_i^{solv} \rangle}{kJmol^{-1}}$
Na ⁺ /W	-273	-267	-284
Hal ⁻ /W	-242	-189	-159
Na ⁺ /D	- 34	- 33	- 43
Hal ⁻ /D	- 8	- 9	- 13

Tabelle 8.6: Mittlere Solvatationsenergien $\langle U_i^{solv} \rangle$ in den NaHal - 1,4-Dioxan - Wasser Lösungen des Systems *EMP*.

	NaCl-SPC/E-D	NaBr-SPC/E-D	NaI-SPC/E-D
i/solv	$\frac{\langle U_i^{solv} \rangle}{kJmol^{-1}}$	$\frac{\langle U_i^{solv} \rangle}{kJmol^{-1}}$	$\frac{\langle U_i^{solv} \rangle}{kJmol^{-1}}$
Na ⁺ /W	-221	-223	-235
Hal ⁻ /W	-222	-167	-120
Na ⁺ /D	- 28	- 27	- 18
Hal ⁻ /D	- 6	- 9	- 2

Tabelle 8.7: Mittlere Solvatationsenergien $\langle U_i^{solv} \rangle$ in den NaHal - 1,4-Dioxan - Wasser Lösungen des Systems *WKEMP*.

	NaCl-SPC-D	NaBr-SPC-D	NaI-SPC-D
i/solv	$\frac{\langle U_i^{solv} \rangle}{kJmol^{-1}}$	$\frac{\langle U_i^{solv} \rangle}{kJmol^{-1}}$	$\frac{\langle U_i^{solv} \rangle}{kJmol^{-1}}$
Na ⁺ /W	-165	-148	-168
Hal ⁻ /W	-165	-118	- 87
Na ⁺ /D	- 19	- 18	- 14
Hal ⁻ /D	11	10	11

8.2 Vergleich mit Ionensolvatation in der Tetrahydrofuran - Wasser - Mischung

Der MC Schnappschuss des *EMP* Systems Natriumiodid - Tetrahydrofuran - Wasser in Abb. (8.3) zeigt ein kleines Molekül Ensemble und soll einen Eindruck von den Umgebungen der Teilchen auf molekularer Ebene vermitteln.

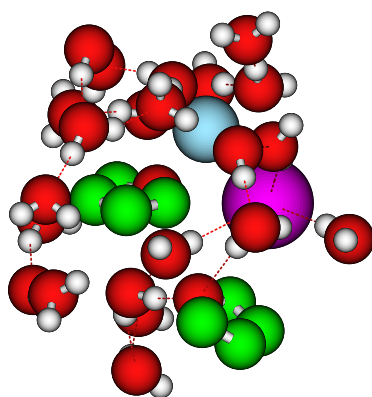


Abbildung 8.3: Schnappschuss eines kleinen Natriumiodid - Tetrahydrofuran - Wasser Ensembles aus der MC Simulation mit dem Potentialmodellsystem *EMP* (Na^+ blau, I^- lila, O-Site rot, C-Site grün, H-Site weiss).

Abb. (8.4) zeigt die Center-Center Paarverteilungsfunktionen von Ion und Wasser beziehungsweise Ion und Tetrahydrofuran aus MC Simulationen von Natriumhalogenid - Tetrahydrofuran - Wasser Lösungen der Systeme *EWA*, *EMP* und *WKEMP* gemäss der Gleichungen (8.1), (8.2) und (8.3). Die Paarverteilungsfunktionen entsprechen den in Abb. (8.2) gezeigten Paarverteilungsfunktionen der Natriumhalogenid - 1,4-Dioxan - Wasser Lösungen. Das Tetrahydrofuran Molekül ist kleiner als das 1,4-Dioxan Molekül, und so ist auch der erste Peak der Na^+ -Tetrahydrofuran Paarverteilungsfunktionen $g_{\text{Na}^+\text{T}}(r)$ zu geringeren Werten von r hin verschoben. Die Peakhöhen der $g_{\text{Na}^+\text{T}}(r)$ nehmen, wie in den 1,4-Dioxan Lösungen, von *EWA* über *EMP* zu *WKEMP* hin ab.

In der Iodidlösung im System *EWA* ist das erste Maximum der Paarverteilungsfunktion $g_{\text{Na}^+\text{T}}(r)$ auffallend niedriger als das erste Maximum von $g_{\text{Na}^+\text{D}}(r)$. Besonders unterschiedlich verhalten sich Tetrahydrofuran und 1,4-Dioxan hinsichtlich des Prepeaks von $g_{\text{Na}^+\text{D}}(r)$ in den Systemen *EMP* und *WKEMP*. Entsprechende Peaks treten in den Natriumhalogenid - Tetrahydrofuran - Wasser Lösungen nicht auf.

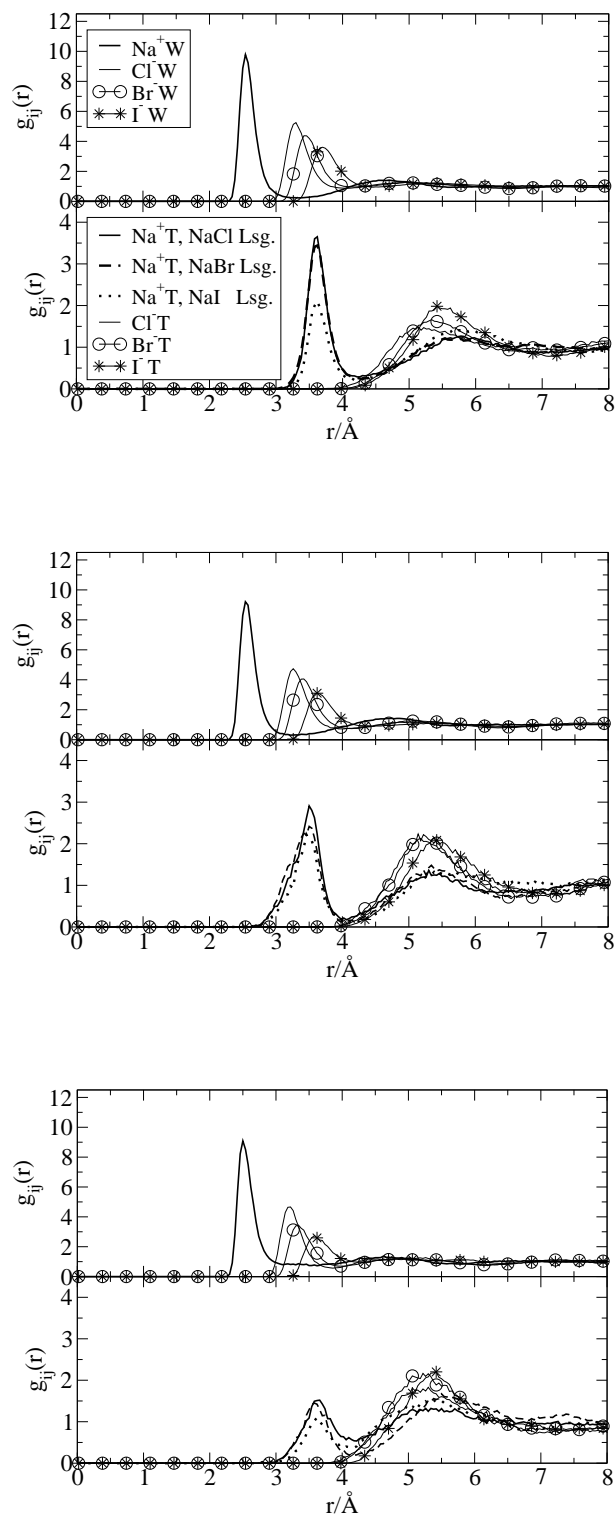


Abbildung 8.4: Paarverteilungsfunktionen der Ionenhydratation $g_{IW}(r)$ (obere Hälfte) und der Ionensolvatation durch Tetrahydrofuran $g_{IT}(r)$ (untere Hälfte) in der gemischten Lösung in den drei Systemen *EWA* (oben), *EMP* (mitte) und *WKEMP* (unten).

8.3 Ionenassoziation mit den verschiedenen Potentialmodellen

Abb. (8.5) zeigt die Paarverteilungsfunktionen und die Potentiale der mittleren Kraft der $Na^+ - Hal^-$ Assoziation in der 1,4-Dioxan - Wasser Mischung (links) und der Tetrahydrofuran - Wasser Mischung (rechts) für die verschiedenen Potentialmodellsysteme *EWA*, *EMP* und *WKEMP*.

Wie in Kapitel 6.2.1 die MC Simulationen von Natriumchloridlösungen in 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen belegen, nimmt die Ionenassoziation mit sinkender Dielektrizitätskonstante zu. Die experimentelle Dielektrizitätskonstante der in den Systemen *EWA*, *EMP* und *WKEMP* verwendeten 1,4-Dioxan - Wasser Mischung beträgt ungefähr 40. Die Dielektrizitätskonstante der verwendeten Tetrahydrofuran - Wasser Mischung beträgt ungefähr 47.

Die ersten Peaks der $Na^+ - Hal^-$ Paarverteilungsfunktionen beim Kontaktabschaband der Teilchen deuten auf Ionenassoziation in der 1,4-Dioxan - Wasser- und in der Tetrahydrofuran - Wasser Mischung in allen drei Systemen hin. Der erwartete Verlauf der Peakhöhen mit abnehmender Ladungsdichte auf den Anionen wird besser wiedergegeben, wenn die Polarisierbarkeit der Ionen in die MC Simulationen mit einbezogen wird.

Der Verzicht auf den anziehenden Part des LJ-Anteils der inneren Exzessenergie des Systems *WKEMP* führt zu einer starken Reduktion der Peakhöhen, vor allem in den Natriumhalogenid - 1,4-Dioxan - Wasser Lösungen.

Die Potentiale der mittleren Kraft der $Na^+ - Hal^-$ Assoziation zeigen in den Systemen *EMP* und *WKEMP* regelmässig zunehmende Minima mit abnehmender Ladungsdichte auf den Anionen. Sie betragen am ersten Minimum für die Systeme *EWA* und *EMP* ungefähr $2 k_B T$ bis $1 k_B T$ und für das System *WKEMP* ungefähr $1 k_B T$ bis $0.5 k_B T$.

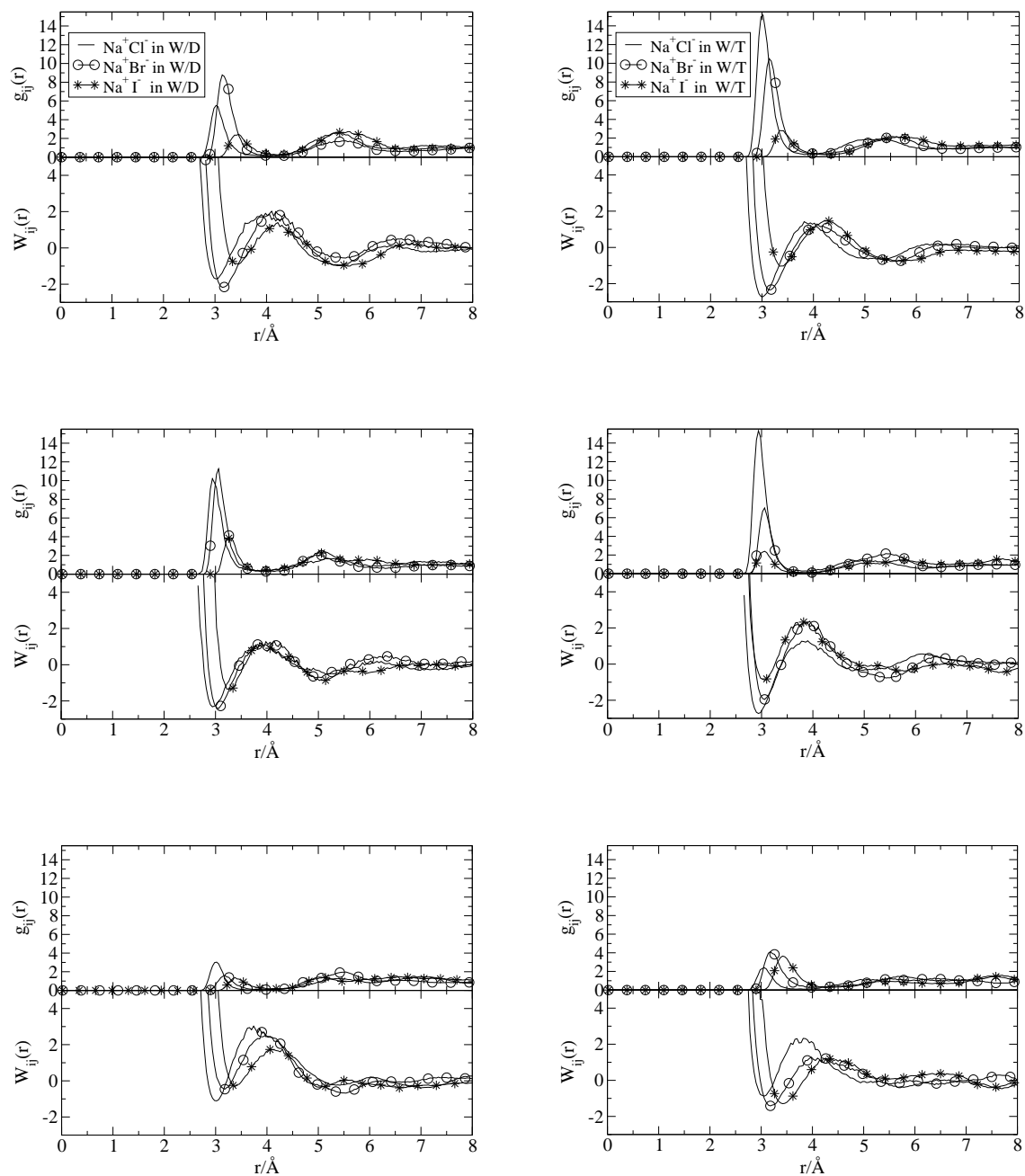


Abbildung 8.5: Paarverteilungsfunktionen (obere Hälfte) und Potential der mittleren Kraft (untere Hälfte) der Kation - Anion Assoziation in der 1,4-Dioxan - Wasser- (links) und der Tetrahydrofuran - Wasser Mischung (rechts) für die verschiedenen Potentialmodellsysteme *EWA* (oben), *EMP* (mitte) und *WKEMP* (unten).

8.4 Die unterschiedlichen Potentialmodelle am Beispiel der MC Simulation von Tetrachlorkohlenstoff

Es wurden unter Verwendung der Potentialparameter aus Tabelle (8.8) MC Simulationen von flüssigem Tetrachlorkohlenstoff in den Potentialmodellsystemen *EWA*, *EMP* und *WKEMP* bei experimenteller Dichte (Tabelle (8.9)) unter Standardbedingungen durchgeführt. Da das Tetrachlorkohlenstoff Molekül (Abb. 8.6) isotrop ist, kein Dipolmoment besitzt, und flüssiger Tetrachlorkohlenstoff keine ausgeprägte Netzwerkstruktur aufweist, ist er für die Untersuchung der unterschiedlichen Potentialmodelle geeignet.

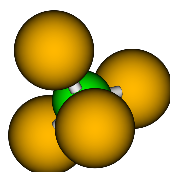


Abbildung 8.6: Räumliche Darstellung eines Tetrachlorkohlenstoff Moleküls (C-Site grün, Cl-Site gelb).

Die innere Exzessenergie (Tabelle (8.10)) zeigt bei MC Simulationen von Tetrachlorkohlenstoff mit dem veränderten LJ-Potential (System *WKEMP*) eine starke Abweichung von den negativen Werten der anderen Potentialmodellsysteme, die im experimentellen Rahmen liegen (Tabelle (8.9)). Die Aufsplittung der inneren Exzessenergie in ihre Anteile lässt erkennen, dass sie in allen drei Systemen vom LJ-Anteil bestimmt wird und der Einfluss des Anteils aus der Polarisierung der Moleküle äusserst gering ist. Ursache für den positiven Wert der inneren Exzessenergie des Systems *WKEMP* ist offenbar der nicht vorhandene anziehende Part des LJ-Anteils, der hier jedoch im Gegensatz zu den oben beschriebenen Ergebnissen der gemischten Lösungen (Tabelle (8.4)) nicht vom Anteil aus der Polarisierung mitgetragen werden kann.

Die geringe Polarisationsenergie U^{POL} (siehe dazu auch Kapitel 1.3.1) wird bei Tetrachlorkohlenstoff im wesentlichen von zwei Anteilen bestimmt. Ladungsverschiebung durch die Polarisierbarkeit α (Tabelle 8.8) kann aufgrund der Zentralsymmetrie praktisch nicht auftreten. Und die Anordnung von nur geringen Ladungen (Tabelle 8.8) auf den Cl-Sites kann praktisch keine induzierten Dipole erzeugen. Ein Vergleich der abstandsabhängigen mittleren potentiellen Energien eines Tetrachlorkohlenstoff Moleküls im Feld der anderen Tetrachlorkohlenstoff Moleküle (Abb. (8.7)) in den verschiedenen Potentialmodellsystemen *EWA*, *EMP* und *WKEMP* zeigt dann auch rein abstossendes Verhalten, wenn der

Tabelle 8.8: Potentialparameter für Tetrachlorkohlenstoff bei 298.15 K [25, 42, 17] (Daten aus [25] von $CHCl_3$): intramolekularer Abstand r , Winkel a , Partialladungen q , Molekulare Polarisierbarkeit α , intermolekulare LJ Parameter σ und (ε/k_B) .

Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4)		
$r(CCl)/\text{\AA}$	1.76 [42]	
$a(ClCCl)/^\circ$	109.47 [42]	
$q(C)/e_0$	0.1944 [42]	(-0.1616 [17])
$q(Cl)/e_0$	-0.0486 [42]	(0.0404 [17])
$\alpha/\text{\AA}^3$	10.89 [42]	
$\sigma(CC)/\text{\AA}$	3.4 [25]	(3.410 [17])
$\sigma(ClCl)/\text{\AA}$	3.44 [25]	(3.450 [17])
$(\varepsilon/k_B)(CC)/K$	51.2 [25]	(50.357 [17])
$(\varepsilon/k_B)(ClCl)/K$	150.7 [25]	(130.927 [17])

anziehende Part des LJ Potentials fehlt. Die Center-Center Paarverteilungsfunktion von Tetrachlorkohlenstoff im Potentialmodellsystem *WKEMP* (Abb.(8.8)) unterstreicht dies. Die Peaks sind zu etwas grösseren Abstandswerten hin verschoben, das erste Maximum zeigt einen höheren, das erste Minimum einen niedrigeren Wert. Die Verteilung des LJ-Anteils der Paarwechselwirkungsenergie von Tetrachlorkohlenstoff (Abb. (8.9)) in den verschiedenen Potentialmodellsystemen unterstreicht die bisherigen Erkenntnisse. In den Systemen *EWA* und *EMP* zeigt ein nennenswerter Anteil aller Molekülpaaire LJ-Anziehungsenergie, im System *WKEMP* jedoch tritt LJ-Abstossungsenergie bei einem nennenswerten Anteil aller Molekülpaaire auf.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass das vorgestellte, veränderte Potentialmodell (System *WKEMP* gemäss Gleichung (8.3)) ein erster Schritt zur verbesserten Beschreibung von Systemen sein kann. Wie in den MC Simulationen der gemischten Lösungen in den Systemen *EWA* und *EMP* zu sehen ist, ist die Einbeziehung der Polarisierbarkeit der Ionen und Moleküle in die MC Rechnungen notwendig, um anionenspezifische Paarverteilungsfunktionen zwischen Kationen und 1,4-Dioxan Molekülen zu beschreiben. Das veränderte Potentialmodell kann das anionenspezifische Verhalten wiedergeben und wirkt sich auf den Verlauf des Potentials der mittleren Kraft der Ionenassoziation günstig aus. Doch es führt in der momentan vorliegenden Form zu Fehlern bei Systemen wie Tetrachlorkohlenstoff, in denen die Polarisationsenergie die LJ-Anziehungsenergie nicht

Tabelle 8.9: Literaturdaten für Tetrachlorkohlenstoff [44, 42]: Molare Masse, Schmelzpunkt, Siedepunkt, DK bei 298.15 K, Dichte bei 298.15 K, Exzessenthalpie H^{ex} .

Molare Masse	153.82 g/mol [44]
Schmelzpunkt	250.3 K [44]
Siedepunkt	349.8 K [44]
DK bei 298.15 K	2.20 [42]
Dichte bei 298.15 K	1.594 g/cm ³ [42]
H^{ex}	-32.54 kJ/mol [44]

Tabelle 8.10: Mittlere innere Exzessenergie $\langle U^{ex} \rangle$, ihr LJ-Anteil $\langle U_{LJ}^{ex} \rangle$ bzw. $\langle U_{LJ(12)}^{ex} \rangle$ für *WKEMP*, ihr Coulomb-Anteil $\langle U_C^{ex} \rangle$ und ihr Anteil aus der Polarisierung $\langle U_{POL}^{ex} \rangle$, von flüssigem Tetrachlorkohlenstoff aus MC Simulationen der Potentialmodellsysteme *EWA*, *EMP* und *WKEMP*.

Potentialmodellsystem	$\frac{\langle U^{ex} \rangle}{kJmol^{-1}}$	$\frac{\langle U_{LJ}^{ex} \rangle}{kJmol^{-1}}$	$\frac{\langle U_C^{ex} \rangle}{kJmol^{-1}}$	$\frac{\langle U_{POL}^{ex} \rangle}{kJmol^{-1}}$
EWA	-34.0614	-34.0512	-0.0097	—
EMP	-34.0615	-34.0469	-0.0093	-0.0053
WKEMP	17.1396	17.1518	-0.0079	-0.0043

ersetzen kann. Genaue Untersuchungen der Auswirkungen des r^{-6} -Terms im Lennard-Jones-(6,12)-Potential einerseits, und des Polarisierbarkeitsterms andererseits, sowie eine Aufklärung der mathematischen Zusammenhänge zwischen beiden und der London'schen Dispersionswechselwirkung müssen folgen.

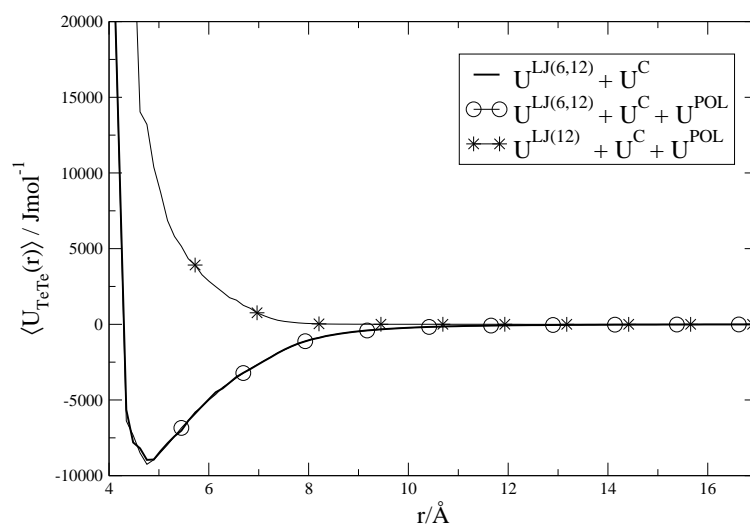


Abbildung 8.7: Mittlere potentielle Energie eines Tetrachlorkohlenstoff Moleküls im Feld der anderen Tetrachlorkohlenstoff Moleküle in den verschiedenen Potentialmodellsystemen *EWA* mit $U = U^{\text{LJ}(6,12)} + U^{\text{C}}$, *EMP* mit $U = U^{\text{LJ}(6,12)} + U^{\text{C}} + U^{\text{POL}}$ und *WKEMP* mit $U = U^{\text{LJ}(12)} + U^{\text{C}} + U^{\text{POL}}$.

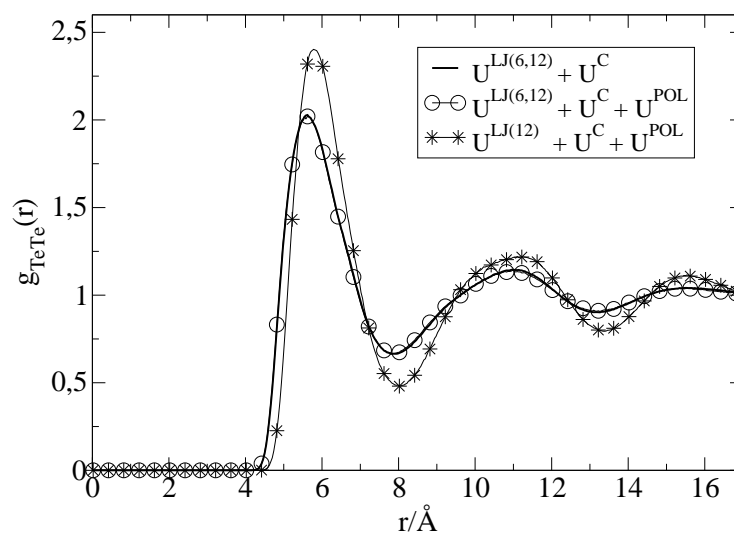


Abbildung 8.8: Vergleich der Center-Center Paarverteilungsfunktionen von Tetrachlorkohlenstoff in den verschiedenen Potentialmodellensystemen *EWA* mit $U = U^{LJ(6,12)} + U^C$, *EMP* mit $U = U^{LJ(6,12)} + U^C + U^{POL}$ und *WKEMP* mit $U = U^{LJ(12)} + U^C + U^{POL}$.

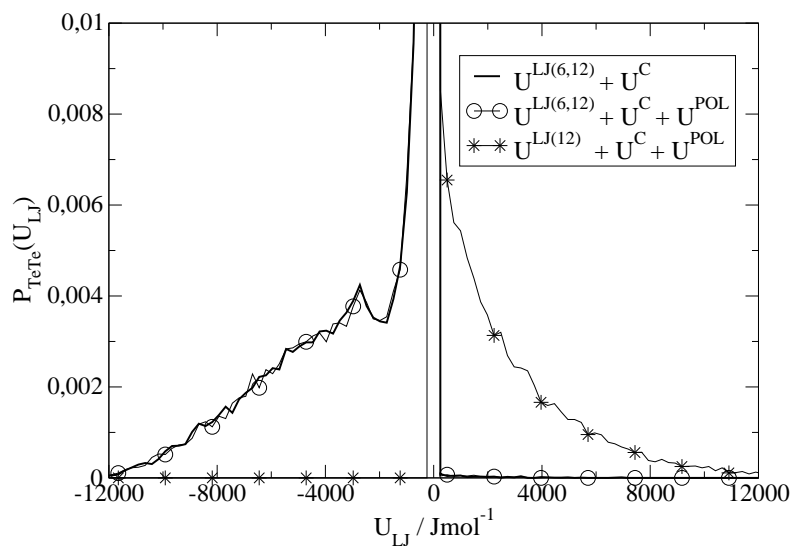


Abbildung 8.9: Verteilung des Lennard-Jones Anteils der Paarwechselwirkungsenergie von Tetrachlorkohlenstoff in den verschiedenen Potentialmodellsystemen *EWA* mit $U = U^{\text{LJ}(6,12)} + U^{\text{C}}$, *EMP* mit $U = U^{\text{LJ}(6,12)} + U^{\text{C}} + U^{\text{POL}}$ und *WKEMP* mit $U = U^{\text{LJ}(12)} + U^{\text{C}} + U^{\text{POL}}$.

Kapitel 9

Alkalimetallhalogenidlösungen in verschiedenen Wasserumgebungen

NVT Ensemble Monte Carlo (MC) Simulationen wurden unter Standardbedingungen in Elektrolytlösungen mit verschiedenen Wasserumgebungen durchgeführt, um generelle Eigenschaften der Ionensolvatation zu untersuchen. Um einen genaueren Einblick in die Hydrathüllen der Ionen zu erhalten, wurden vom Abstand abhängige mittlere Orientierungskorrelationsfunktionen $\langle \cos \theta_{\mu r} \rangle(r)$ berechnet. $\theta_{\mu r}$ ist der Winkel zwischen dem in Richtung der positiven Partialladung des Wasser Moleküls weisenden Dipolvektor des Wasser Moleküls und dem Ion - Wasser Abstandsvektor, der in Richtung des Massenschwerpunktes des Wasser Moleküls zeigt. Die Orientierungskorrelationsfunktionen informieren zuverlässig über die mittlere Orientierung der Wasser Moleküle in der ersten und zweiten Hydrathülle der Ionen.

Als Wasserumgebungen wurden das von Andrea Straßer entwickelte Wassermmodell [80], hier *AWdiss* genannt (Tabelle (2.4)), eine *SPC/E* Wasser - 1,4-Dioxan Mischung mit dem Molenbruch des 1,4-Dioxans $x_D = 0.2$ und zum Vergleich das reine *SPC/E* Wassermmodell verwendet. Die Potentialparameter von *SPC/E* und 1,4-Dioxan (*DXC*) sind in den Tabellen (2.4) und (2.1) aufgelistet. Es wurden MC Simulationen der reinen Lösungsmittel und verschiedener Alkalimetallhalogenidlösungen mit Elektrolytkonzentrationen von $c_{el} = 0.6 \text{ mol/dm}^3$ durchgeführt. Die Wechselwirkungsenergie eines Systems wurde auf der Basis der Paarpotentialnäherung vom Lennard-Jones-Coulomb Typ mit den Gleichungen (1.44) und (1.45) berechnet. Die LJ Parameter der Ionen stammen von Pálinkás et al. [67] (Tabelle (6.1)).

9.1 Vergleich der verschiedenen Wassermmodelle

Das Wassermmodell *AWdiss* ist das Ergebnis einer quantenmechanischen und statistisch mechanischen Untersuchung, die auf einer SCF/SSOZ Näherung basiert [80]. Das *SPC/E* Wassermmodell ist dafür bekannt, dass es die offen tetraedrische Struktur des Wassers sehr

gut reproduziert. Das 1,4-Dioxan Molekül als Cosolvens stört die Struktur des Wassers in der Weise, dass in solchen Mischungen Kationen bevorzugt und Anionen selektiv von Wasser solvatisiert werden.

Alle Systeme zeigen die für Wasser charakteristischen Site-Site Paarverteilungsfunktionen (Abb. (9.1)). Das O-Site des Wassers ist identisch mit dem Massenschwerpunkt des Wasser Moleküls. Die Peakhöhen der Site-Site Paarverteilungsfunktionen des Wassers weichen vor allem in der Mischung auffällig vom reinen *SPC/E* Wasser ab. Die Ordnung der Wasserstruktur bei grösseren Abständen ist bei den einzelnen Wassermodellen ebenfalls unterschiedlich. Die Koordinationszahl des Wassers am ersten Minimum der Site-Site Paarverteilungsfunktion $g_{OO}(r)$ variiert von 6 (Abb. (9.1), oben) bis 3 (Abb. (9.1), unten), wobei einerseits die Unterschiede zwischen den Wassermodellen und andererseits die Unterschiede zwischen den "Wasserkonzentrationen" berücksichtigt werden müssen.

9.2 Solvation der Kationen

Die mit MC Simulation untersuchten Systeme sind Alkalimetallchloridlösungen. Site-Site Paarverteilungsfunktionen von Kation und O-Site des Wasser Moleküls werden mit den entsprechenden vom Abstand abhängigen mittleren Orientierungskorrelationsfunktionen verglichen (Abb. (9.2)). Die ersten Peaks der Site-Site Paarverteilungsfunktionen zeigen die charakteristische Abhängigkeit vom Durchmesser der Kationen, obwohl ihre Höhen in allen Systemen unterschiedlich sind. Die Orientierungskorrelationsfunktionen zeigen deutlich die Verzerrung der Wasserstruktur durch die Kationen. Die Struktur des Wassers wird aufgrund der Ladungsdichte der Kationen gestört. Vor allem in der Mischung tritt dieser Effekt verstärkt auf. Die Höhen der zweiten Peaks von $\langle \cos \theta_{\mu r} \rangle(r)$ für Li^+O_W und Na^+O_W in den 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen in Abb. ((9.2), unten) sind identisch mit der ersten Peakhöhe der Wasser-Wasser Orientierungskorrelationsfunktion (zu sehen in Abb. ((9.2), mitte)) und weisen auf die Bildung einer zweiten Hydrathülle hin.

9.3 Solvation der Anionen

Die mit MC Simulation untersuchten Systeme sind Natriumhalogenidlösungen. Site-Site Paarverteilungsfunktionen von Anion und O-Site des Wasser Moleküls werden mit den entsprechenden vom Abstand abhängigen mittleren Orientierungskorrelationsfunktionen verglichen (Abb. (9.3)). Die ersten Peaks der Site-Site Paarverteilungsfunktionen zeigen die charakteristische Abhängigkeit vom Durchmesser der Anionen obwohl ihre Höhen wie bei der Solvation der Kationen durch die verschiedenen Solvensmodelle in allen Systemen unterschiedlich sind. Im Gegensatz zu den Kationen hat die Ladungsdichte der Anionen nur auf die Site-Site Paarverteilungsfunktionen einen starken Einfluss, jedoch nicht auf die Orientierungskorrelationsfunktionen.

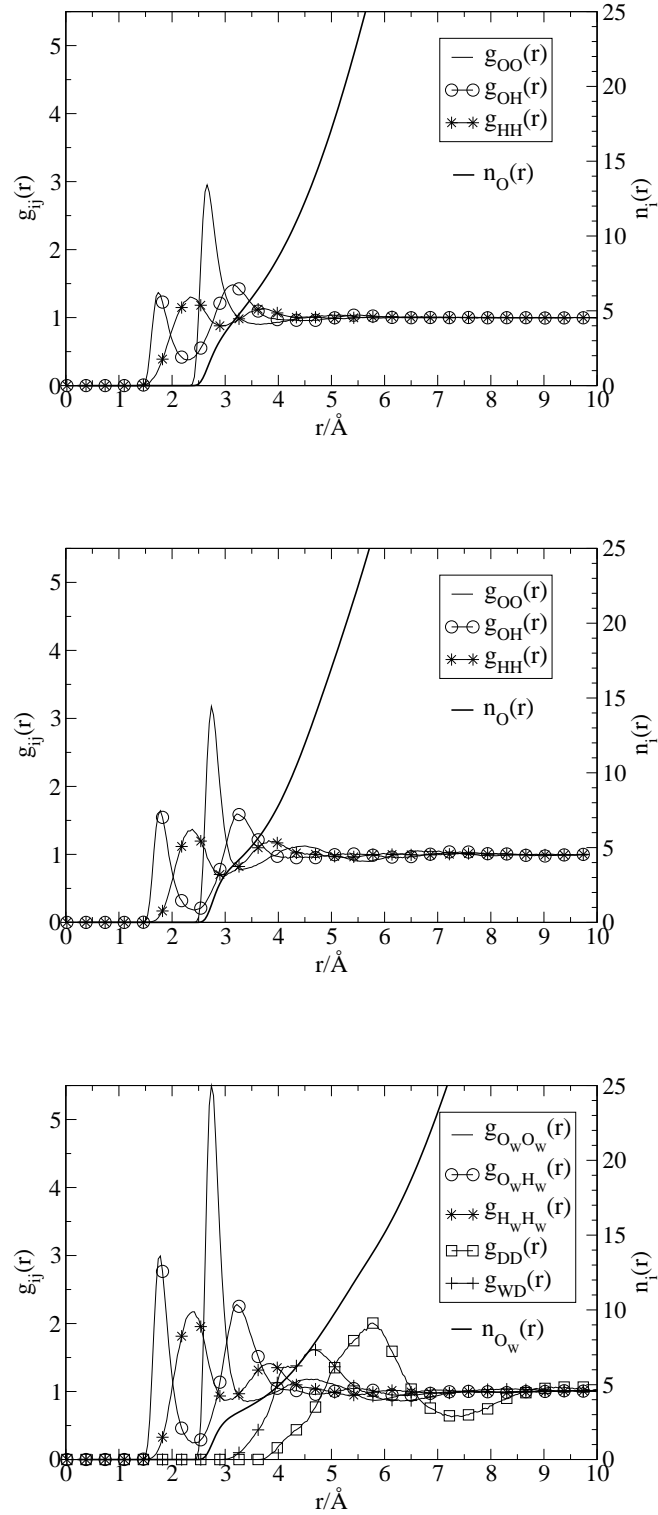


Abbildung 9.1: Site-Site Paarverteilungsfunktionen $g_{ij}(r)$ (linke Skala) und laufende Koordinationszahlen $n_{O_w}(r)$ (rechte Skala) des Wassermodells *AWdiss* (oben), des *SPC/E* Wassermodells (mitte) und des *SPC/E* Wassers in der Mischung mit 1,4-Dioxan ($x_D = 0.2$) (unten).

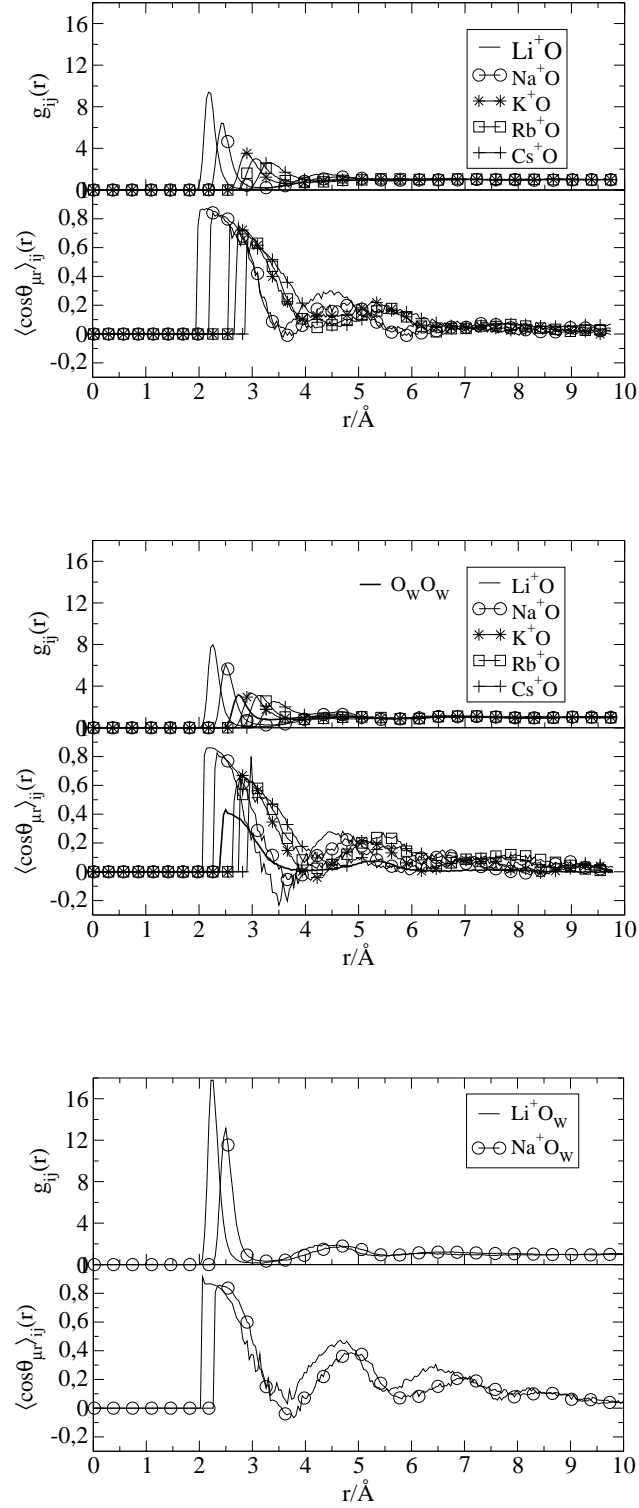


Abbildung 9.2: Vergleich der Site-Site Paarverteilungsfunktionen von Kation und O-Site des Wassers und der vom Abstand abhängigen mittleren Orientierungskorrelationsfunktionen von Wasser und Kation: oben mit Wassermmodell *AWdiss*, mitte mit *SPC/E* Wassermodell und unten mit *SPC/E* Wasser in der Mischung mit 1,4-Dioxan ($x_D = 0.2$).

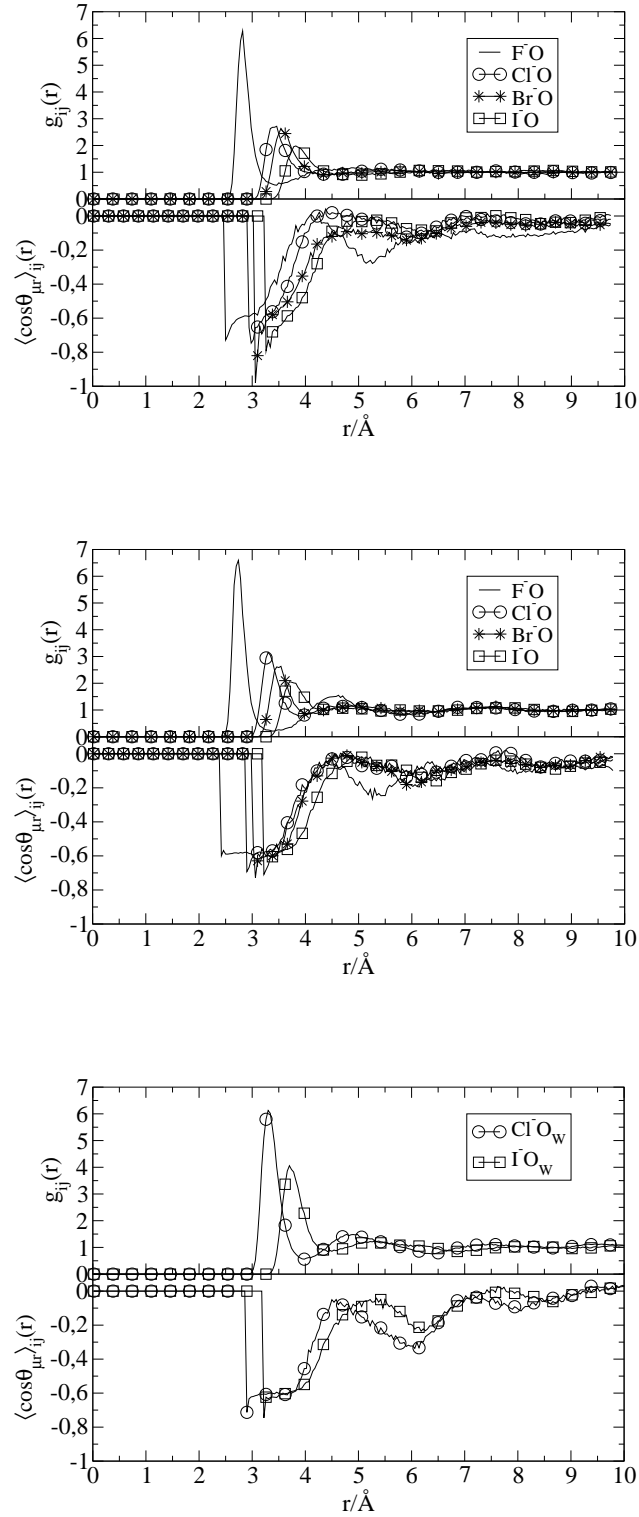


Abbildung 9.3: Vergleich der Site-Site Paarverteilungsfunktionen von Anion und O-Site des Wassers und der vom Abstand abhängigen mittleren Orientierungskorrelationsfunktionen von Wasser und Anion: oben mit Wassermmodell *AWdiss*, mitte mit *SPC/E* Wassermmodell und unten mit *SPC/E* Wasser in der Mischung mit 1,4-Dioxan ($x_D = 0.2$).

Kapitel 10

Erdalkalimetallkationen und molekulare Anionen in 1,4-Dioxan - Wasser - Mischungen

In 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen treten bevorzugte und selektive Solvation von Alkalimetall- und Halogenidionen auf. In Kombination mit einer veränderten Wasserstruktur in den Mischungen kann in den Elektrolytlösungen Phasentrennung auftreten. Diese interessanten Phänomene begründen die Ausweitung von MC Simulationsexperimenten auf Erdalkalimetallionen in 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen. In der Literatur werden Molekulardynamik- sowie Monte Carlo Simulationen der Erdalkalimetallionen in wässrigen Lösungen beschrieben [70, 69, 27]. Dort verwendete Potentialparameter [70] sind Basis der hier verwendeten Potentialmodelle.

Die Paarverteilungsfunktionen der Hydratation der Ionen in Alkalimetallhalogenid - 1,4-Dioxan - Wasser Lösungen folgen, wie in Kapitel 6.3.2 zu sehen ist, der sogenannten Hofmeister Serie, wie sie aus Experiment und Simulation wässriger Lösungen bekannt ist [6, 41, 49]. In dieser Serie treten ebenfalls molekulare Anionen, wie zum Beispiel das Sulfatanion und das Perchloratanion auf [49].

In der Literatur werden MD und MC Simulationen von Lösungen der Sulfatanionen und Perchloratanionen beschrieben [88, 82, 19, 68]. Die Potentialparameter des Sulfatanions [88] und des Perchloratanions [82] können in einer ersten Näherung für den Einsatz in 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen verwendet werden.

10.1 Paarpotentialmodell für Erdalkalimetallionen

Åqvist [70] legt die folgende Ion-Wasser Potentialenergiefunktion vom Lennard-Jones-Coulomb-Typ zugrunde

$$V_{IW} = 332 \sum_j \frac{Q_I q_j}{r_{Ij}} + \sum_j \frac{A_I A_j}{r_{Ij}^{12}} - \frac{B_I B_j}{r_{Ij}^6} \quad (10.1)$$

und führt MD Simulationen mit dem *SPC* Potentialmodell für Wasser durch. Mit Hilfe von resultierenden Störeffekten aus dem sogenannten "Einpflanzen" von Na^+ -Ionen beziehungsweise Ca^{2+} -Ionen berechnet er die freie Hydratisierungsenergie und fittet diese an experimentellen Daten. Auf diese Weise und unter Zugrundelegung der Pauling Ionenradien gewinnt er die Parameter A_I und B_I der Ausgangsionen. Die Parameter der weiteren Ionen werden auf der Basis der vorherigen, wiederum durch Fitten an der experimentellen freien Hydratisierungsenergie gewonnen.

Unter Anwendung von Gleichung (10.1), sowie von Gleichung (1.43) für die Lennard-Jones-Coulomb Paarwechselwirkung und der Lorentz-Berthelot Kombinationsregel (1.45) sind die in Tabelle (10.1) aufgelisteten LJ Parameter abgeleitet worden. Die auf gleiche Weise gewonnenen LJ Parameter für Li^+ und Cs^+ werden in Tabelle (10.2) mit den Daten von Pálinkás et al. [67] (Tabelle (6.1)) verglichen.

Tabelle 10.1: Aus den Daten von Åqvist [70] berechnete LJ Parameter für die Erdalkalimetallkationen.

Ion	$\sigma/\text{\AA}$	$(\varepsilon/k_B)/\text{K}$
Mg^{2+}	1.40	440.63
Ca^{2+}	2.36	226.43
Sr^{2+}	3.10	59.53
Ba^{2+}	3.79	23.72

Es fällt auf, dass die aus den Daten von Åqvist berechneten LJ Parameter für die Alkalimetallkationen in Tabelle (10.2) vor allem für Cs^+ erheblich von den Daten von Pálinkás et al. abweichen. Der niedrige ε/k_B Parameter des Cs^+ korrespondiert jedoch mit einem höheren σ Parameter des LJ Potentials und kann möglicherweise zu vergleichbaren Simulationsergebnissen führen. Dies muss in zukünftigen MC Simulationen genau untersucht werden.

Tabelle 10.2: Aus den Daten von Åqvist [70] berechnete LJ Parameter für Li^+ und Cs^+ und Vergleichsdaten von Pálinkás et al. [67].

Ion		$\sigma/\text{\AA}$	$(\varepsilon/k_B)/K$
Li^+	mit Åqvist Daten	2.02	9.20
	mit Pálinkás Daten	2.37	17.9
Cs^+	mit Åqvist Daten	6.06	0.04
	mit Pálinkás Daten	3.92	256.4

10.2 Solvation der Erdalkalimetallkationen in Wasser und in einer 1,4-Dioxan - Wasser - Mischung

In Abb. (10.1) werden Kation- O_W -Paarverteilungsfunktionen des Alkalimetallkations Li^+ und der Erdalkalimetallkationen Mg^{2+} und Ca^{2+} aus MC Simulationen wässriger Chloridlösungen verglichen. Die Elektrolytkonzentration beträgt $c_{el} = 0.6 \text{ mol/dm}^3$.

Die höheren Ladungsdichten der Erdalkalimetallkationen führen zu grösseren Peakhöhen der ersten Maxima. Das kleine Mg^{2+} -Kation trägt die höchste Ladungsdichte, und das scharfe Maximum deutet erwartungsgemäss auf eine definierte Hydrathülle hin. Im Experiment zeigen die Erdalkalimetallkationen in wässriger Lösung eine feste Hydrathülle mit oktaedrischer Struktur der Wasserumgebung. Die aus den MC Simulationen gewonnenen Koordinationszahlen von Wasser in der ersten Solvatschale von Li^+ , Mg^{2+} und Ca^{2+} betragen jeweils 5.0, 5.7 und 6.6.

Abb. (10.2) zeigt Site-Site Paarverteilungsfunktionen von Kation- O_D , Kation- O_W , Anion- O_D und Anion- O_W der Chloridlösungen von Li^+ , Mg^{2+} und Ca^{2+} in 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen mit $x_D = 0.2$ und $c_{el} = 0.6 \text{ mol/dm}^3$.

Deutlich zu erkennen sind die bevorzugte Solvation von Li^+ und Ca^{2+} durch Wasser in der 1,4-Dioxan - Wasser Mischung. Cl^- wird wie in der NaCl-Lösung auch hier selektiv von Wasser solvatisiert. Die $MgCl_2$ - 1,4-Dioxan - Wasser Lösung zeigt die Tendenz hin zur selektiven Solvation von Mg^{2+} durch Wasser. 1,4-Dioxan wird hier offenbar durch Wasser, das eine feste Hydrathülle bildet, aus der Solvatschale verdrängt.

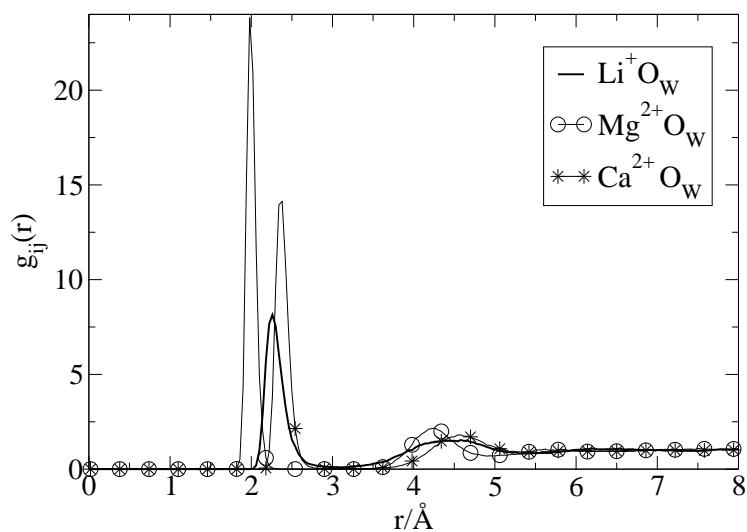


Abbildung 10.1: Kation- O_w -Paarverteilungsfunktionen von Li^+ , Mg^{2+} und Ca^{2+} in wässrigen Chloridlösungen mit der Elektrolytkonzentration $c_{el} = 0.6 \text{ mol/dm}^3$.

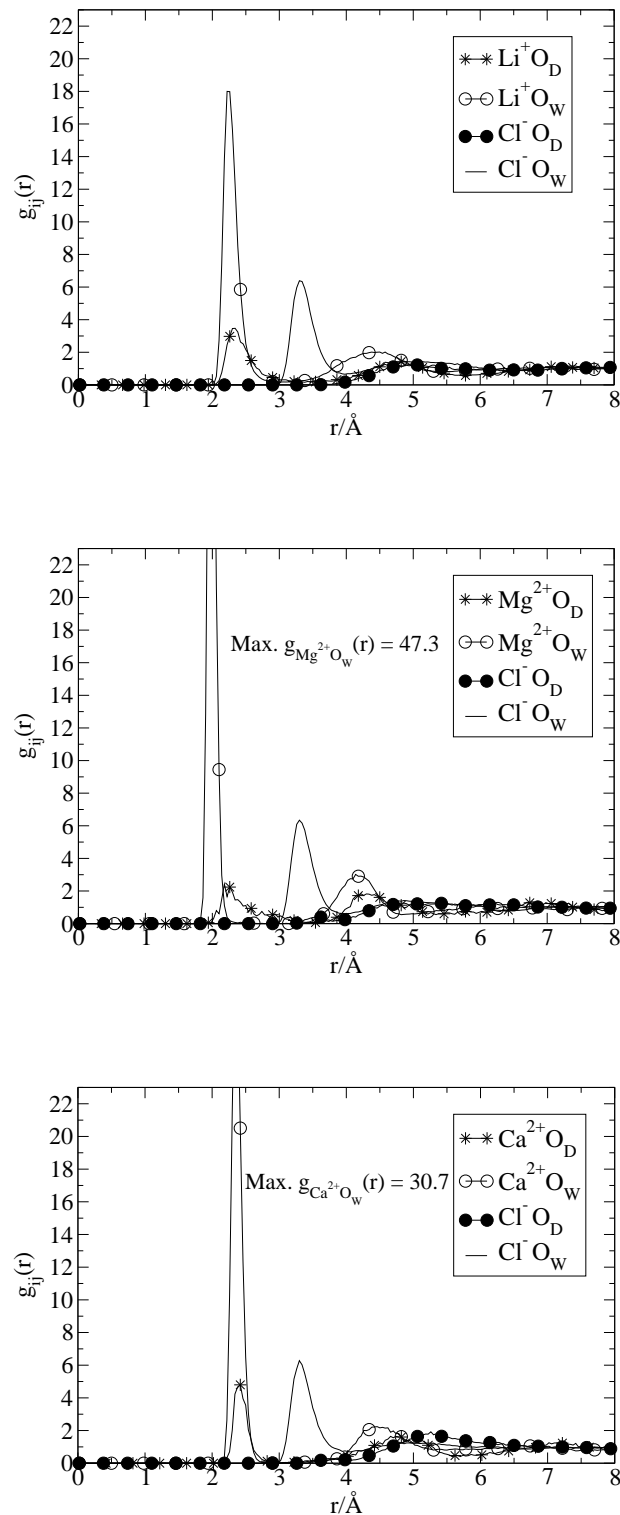


Abbildung 10.2: Site-Site Paarverteilungsfunktionen zeigen bevorzugte Solvation von Li^+ (oben), selektive Solvation von Mg^{2+} (mitte) und bevorzugte Solvation von Ca^{2+} (unten) in der 1,4-Dioxan - Wasser Mischung mit $x_D = 0.2$. Cl^- ist selektiv solvatisiert.

10.3 Paarpotentialmodelle für das Sulfation und das Perchloration aus der Literatur

Die Paarpotentialmodelle für das Sulfation [88] und das Perchloration [82] sind in Tabelle (10.3) aufgelistet.

Tabelle 10.3: Zwischenmolekulare Lennard-Jones- und Coulomb-Parameter für das Sulfation [88] und das Perchloration [82].

Anion	Site(s)	$\sigma/\text{\AA}$	$(\varepsilon/k_B)/K$	Ladung q/e_0	Abstand $r/\text{\AA}$	Winkel/ $^\circ$
SO_4^{2-}	S	3.55	125.89	2.4		
	O	3.15	125.89	-1.1		
	S-O				1.49	
	O-S-O					109.47
ClO_4^-	Cl	3.95	114.14	1.18		
	O	2.96	105.6	-0.55		
	Cl-O				1.47	
	O-Cl-O					109.47

10.4 Solvation der Sulfationen und Perchlorationen in Wasser und in einer 1,4-Dioxan - Wasser - Mischung

Es werden zunächst MC Simulationsergebnisse wässriger Lösungen (mit dem *SPC/E* Wassermode) von $NaCl$, Na_2SO_4 und $NaClO_4$ der Elektrolytkonzentrationen $c_{el} = 0.6 \text{ mol/dm}^3$ miteinander verglichen.

Abb. (10.3) zeigt links die O- H_W -Paarverteilungsfunktionen und rechts die O-O-Paarverteilungsfunktionen von Wasser-Wasser, Sulfation-Wasser und Perchloration-Wasser in diesen Lösungen. Die Lage des ersten und zweiten Peaks der O- H_W -Paarverteilungsfunktionen bei ungefähr 2 \AA und ungefähr 3 \AA sowie die Lage des ersten Peaks der O-O-Paarverteilungsfunktionen bei ungefähr 3 \AA zeigt, dass sich SO_4^{2-} und ClO_4^- gut in die offen tetraedrische Netzwerkstruktur des Wassers einfügen. Die O- H_W

Koordinationszahlen von 0.5 für Perchloration-Wasser, 0.9 für Wasser-Wasser und 1.3 für Sulfation-Wasser im Zusammenhang mit den unterschiedlichen Peakhöhen deuten auf unterschiedlich stark ausgebildete Wasserstoffbrückenbindungen hin.

Im folgenden werden MC Simulationsergebnisse von Elektrolyt - 1,4-Dioxan - Wasser Lösung ($x_D = 0.2$) miteinander verglichen. Die Elektrolytkonzentration der Elektrolyte $NaCl$, Na_2SO_4 und $NaClO_4$ beträgt hier ebenfalls $c_{el} = 0.6 mol/dm^3$.

Abb. (10.4) zeigt links die O- H_W -Paarverteilungsfunktionen und rechts die O-O-Paarverteilungsfunktionen von Wasser-Wasser, Sulfation-Wasser und Perchloration-Wasser in den jeweiligen Elektrolyt - 1,4-Dioxan - Wasser Lösungen. Die Peaks entsprechen den in Abb. (10.3) gezeigten, jedoch erreichen nicht nur die Wasser-Wasser Peaks, sondern auch die Sulfation-Wasser- und Perchloration-Wasser Peaks höhere Werte. Offenbar binden sich die molekularen Anionen auch in die veränderte Wasserstruktur der 1,4-Dioxan - Wasser Mischung gut ein.

Ein Vergleich der Peakhöhen der O- O_W -Paarverteilungsfunktionen von Sulfation-Wasser und Perchloration-Wasser in Abb. ((10.4), rechts) mit den Peakhöhen der Hal^- - O_W -Paarverteilungsfunktionen in Abb. (6.13) zeigt, dass die Hydratation der molekularen Anionen Sulfat und Perchlorat in der 1,4-Dioxan - Wasser Mischung, genau wie die Hydratation der Halogenide in dieser Mischung, der Hofmeister Serie [49] folgt. Ausgehend von diesen Ergebnissen werden in zukünftigen MC Simulationen die verschiedenen molekularen Anionen der Hofmeister Serie vor allem auch unter dem speziellen Aspekt des Einbaus der O-Sites dieser Anionen in die Wasserstruktur des reinen Wassers untersucht werden.

Abb. (10.5) zeigt, Na- O_D - und Na- O_W -Paarverteilungsfunktionen und die entsprechenden laufenden Koordinationszahlen in den Lösungen von $NaCl$, Na_2SO_4 und $NaClO_4$ in der 1,4-Dioxan - Wasser Mischung. Die Peakhöhen und die laufenden Koordinationszahlen geben zu erkennen, dass sich die bevorzugte Solvation der Natriumionen in den Sulfat- und Perchloratlösungen geringfügig vom Wasser weg hin zum 1,4-Dioxan verlagert.

Die Schnappschüsse in Abb.(10.6) vermitteln auf molekularer Ebene einen Eindruck vom Einbau des Sulfations mit seinen O-Sites in die verschiedenen Wasserstrukturen.

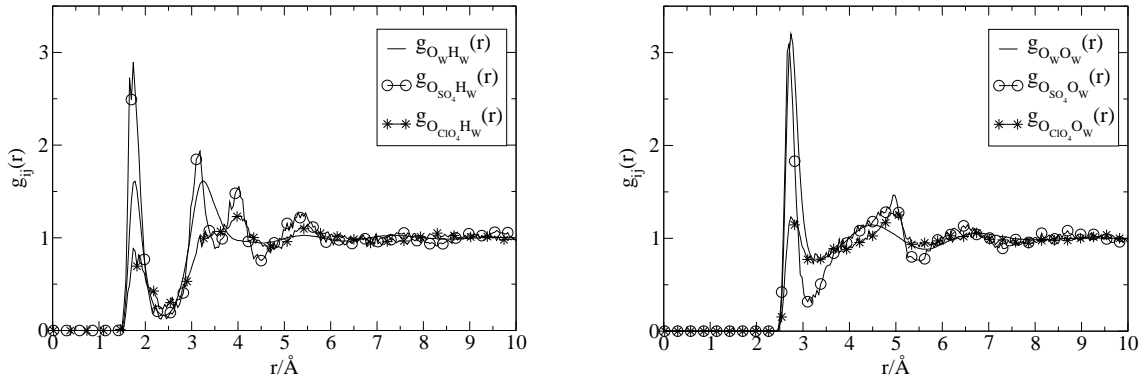


Abbildung 10.3: O-H_W-Paarverteilungsfunktionen (links) und O-O-Paarverteilungsfunktionen (rechts) von Wasser-Wasser, Sulfation-Wasser und Perchloration-Wasser in der wässrigen Lösung von $NaCl$, Na_2SO_4 und $NaClO_4$.

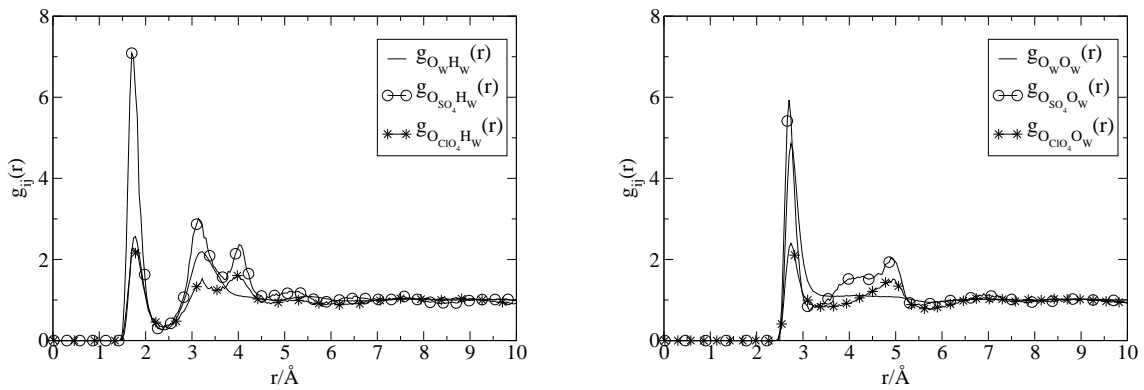


Abbildung 10.4: O-H_W-Paarverteilungsfunktionen (links) und O-O-Paarverteilungsfunktionen (rechts) von Wasser-Wasser, Sulfation-Wasser und Perchloration-Wasser in der 1,4-Dioxan - Wasser Lösung ($x_D = 0.2$) von $NaCl$, Na_2SO_4 und $NaClO_4$.

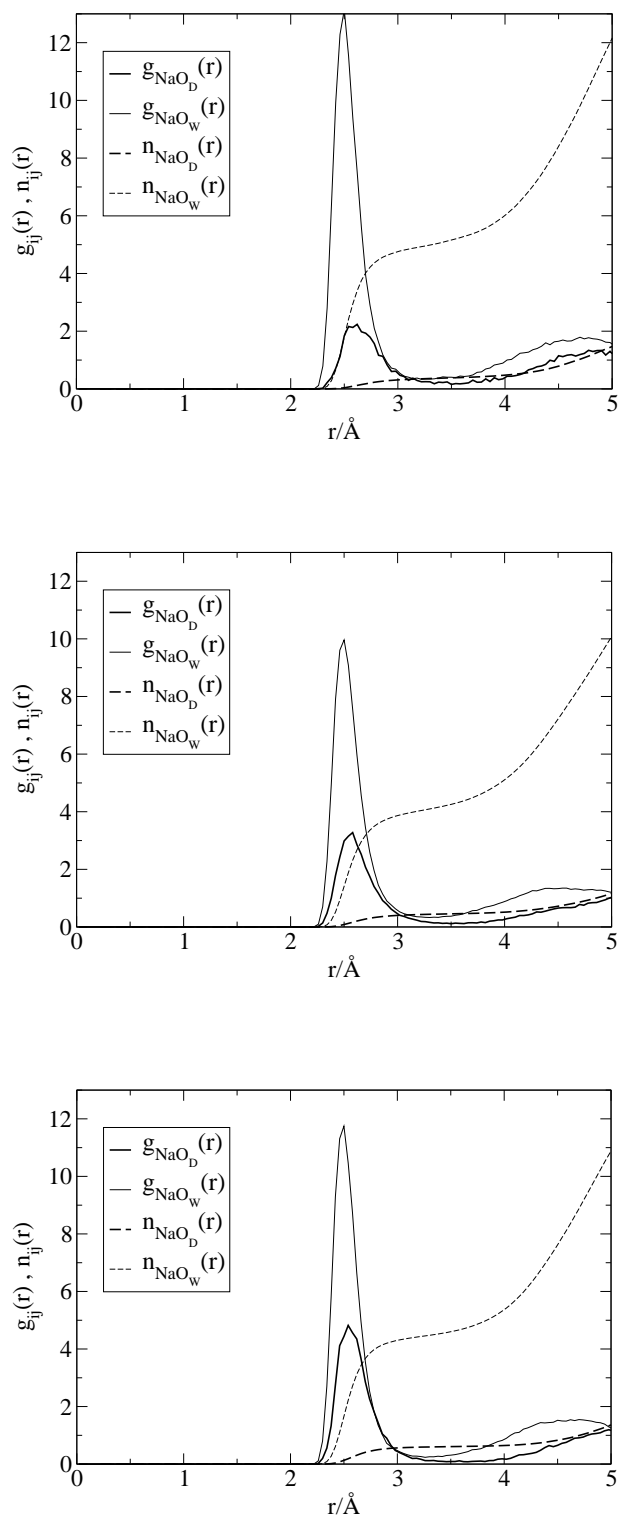


Abbildung 10.5: Site-Site Paarverteilungsfunktionen zeigen vom Anion (oben Chlorid-, mitte Sulfat-, unten Perchloration in der Lösung) abhängige Variation der bevorzugten Solvation des Natriumkations. Die entsprechenden laufenden Koordinationszahlen unterstreichen die Variation.

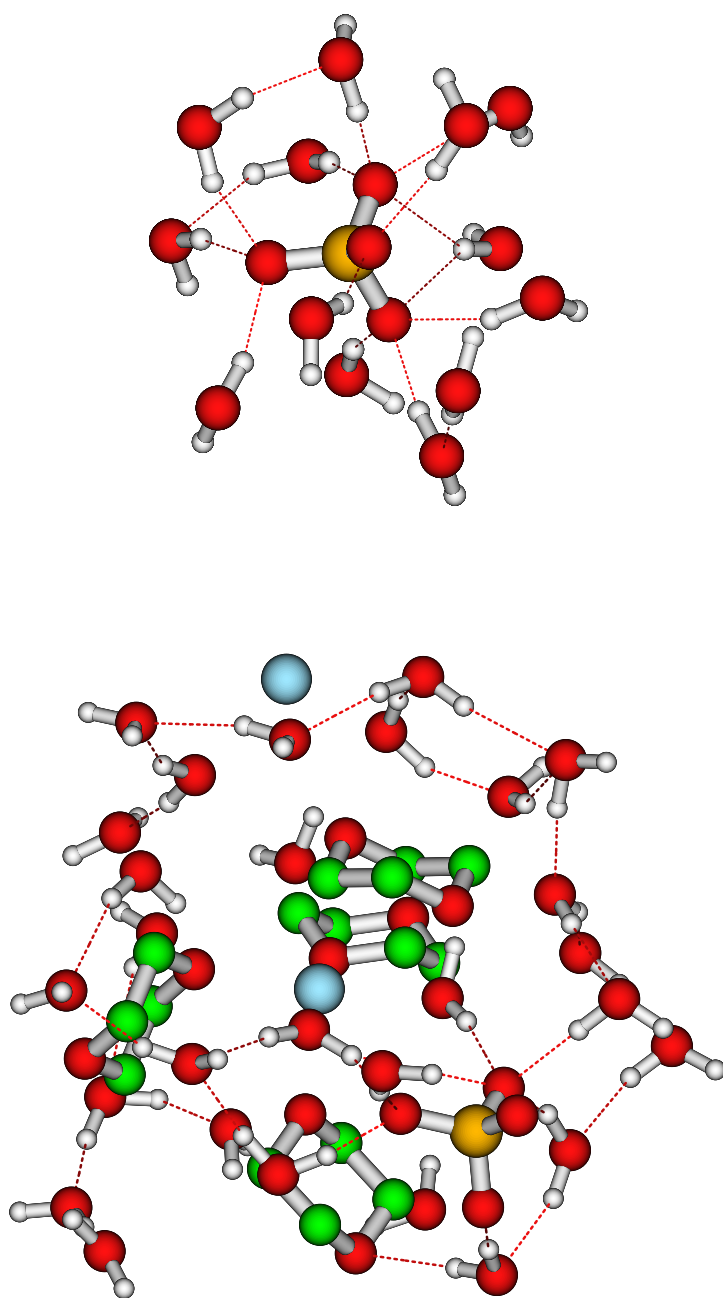


Abbildung 10.6: Schnappschüsse von hydratisierten Sulfatanionen in Wasser (oben) und in der 1,4-Dioxan - Wasser Mischung (unten) (O-Site rot, H-Site weiss, C-Site grün, S-Site gelb, Natriumion blau).

Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Beschreibung organischer Lösungsmittelgemische und der Solvation von Ionen mit Hilfe der Monte Carlo Simulation. Für flüssiges 1,4-Dioxan wurde ein Potentialmodell der Wechselwirkungen vorgeschlagen. Reines flüssiges 1,4-Dioxan, 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen und Lösungen von Ionen in 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen wurden auf dem Born-Oppenheimer Level unter Anwendung von Monte Carlo Simulationen untersucht. Vergleichende Untersuchungen wurden mit Tetrahydrofuran, Cyclohexan, Tetrahydrofuran - Wasser Mischungen und Cyclohexan - Wasser Mischungen durchgeführt. Die in den 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen variierende experimentelle Dielektrizitätskonstante konnte gut wiedergegeben werden. Site-Site Paarverteilungsfunktionen und Maxima von molekularen Paarverteilungsfunktionen deckten die Wasserstruktur in den Mischungen auf. Begleitende Untersuchungen in 1,4-Dioxan - Wasser Mischungen mit der Site-Site Ornstein-Zernike Integralgleichungsmethode zeigten vergleichbare Ergebnisse der Site-Site Paarverteilungsfunktionen. Von Experimenten bekannte Merkmale der bevorzugten und selektiven Ionensolvatation wurden durch Ion - Lösungsmittel-Site Paarverteilungsfunktionen und Monte Carlo Schnappschüsse sichtbar gemacht.

Die Wahrscheinlichkeit des Auftretens von Ionenpaaren, die aus Berechnungen des Chemischen Modells auf Basis der Interionischen Theorie bekannt ist, wurde diskutiert. Verlässliche Werte für den Abstand R , bis zu dem zwei Ionen als ein Ionenpaar angesehen werden können, konnten abgeschätzt werden. Mit dem vorgeschlagenen Wechselwirkungspotential für 1,4-Dioxan und den Potentialmodellen der Literatur für Wasser und für die Ionen konnten Charakteristika der Ionenassoziation, der selektiven Solvation der Anionen und der bevorzugten Solvation der Kationen in verschiedenen Lösungen im gemischten Lösungsmittel sichtbar gemacht werden. Typische lokale Solvatstrukturen verschiedener Alkalimetallhalogenide konnten aufgrund ihrer Paarverteilungsfunktionen erkannt werden und Orientierungskorrelationen zeigten das Vorhandensein einer zweiten Hydratschale der Alkalimetallkationen in den 1,4-Dioxan - Wasser Lösungen.

Mikroheterogenität im Hinblick auf Phasentrennung konnte mit Hilfe von Paarverteilungsfunktionen, Orientierungskorrelationen und dem Vergleich von Energien in verschiedenen Natriumchlorid - 1,4-Dioxan - Wasser Lösungen sichtbar gemacht werden. Der Einfluss der Polarisationsenergie auf ionenspezifisches Verhalten des 1,4-Dioxan in den Mischungen konnte gezeigt werden. Site-Site Paarverteilungsfunktionen deckten die besondere Rolle von Sauerstoff-Sites molekularer Anionen der Hofmeister Serie in gemischten Lösungen mit Wasser auf.

Anhang A

Anhang

A.1 Naturkonstanten

Avogadro Konstante	N_A	=	$6.0221367 \cdot 10^{23}$	mol^{-1}
Boltzmann Konstante	k_B	=	$1.380658 \cdot 10^{-23}$	JK^{-1}
Dielektrizitätskonstante des Vakuums	ϵ_0	=	$8.854187816 \cdot 10^{-12}$	Fm^{-1}
Elementarladung	e_0	=	$1.60217733 \cdot 10^{-19}$	C
Gaskonstante	R	=	8.314510	$Jmol^{-1}K^{-1}$
Kreiszahl	π	=	3.14159265359	
Planck'sche Konstante	h	=	$6.6260755 \cdot 10^{-34}$	Js
Standarddruck	p^0	=	101325	Pa
Standardtemperatur	T^0	=	298.15	K

A.2 Einheiten

Angström	1 Å	=	10^{-10}	m
Bohr	1 bohr	=	0.529177249	Å
Debye	1 D	=	$3.33564 \cdot 10^{-30}$	Cm
Megapascal	1 MPa	=	$1 \cdot 10^6$	Pa

A.3 Wichtige Symbole

α	Polarisierbarkeit [\AA^3]
c	Molarität [mol dm^{-3}]
$\cos\theta(r)$	Orientierungskorrelationsfunktion
ϵ	Dielektrizitätskonstante (DK)
ε	Lennard-Jones Parameter [J]
E	Energie [J]
$g(r)$	Paarverteilungsfunktion
G	Gibbs Energie [$J \text{ mol}^{-1}$]
H	Enthalpie [$J \text{ mol}^{-1}$]
I	mittleres Massenträgheitsmoment eines Teilchens [kg m^2]
Λ	deBroglie Wellenlänge [m]
m	Masse eines Teilchens [kg]
μ	Dipolmoment [D]
n	Teilchenzahl
$n(r)$	laufende Koordinationszahlen
N	Teilchenzahl
q	Ladung [e_0]
r	Abstandsparameter [\AA]
ρ	Teilchendichte [m^{-3}]
S	Entropie [$J \text{ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$]
σ	Lennard-Jones Parameter [\AA]
T	Temperatur [K]
Θ_{rot}	Rotationstemperatur [K]
T_t	Tripelpunkttemperatur [K]
U	Innere Energie [$J \text{ mol}^{-1}$]
V	Volumen [m^3]
$W(r)$	Potential der mittleren Kraft
x	Molenbruch
z	Ladungszahl

Literaturverzeichnis

- [1] P. Ahlström, A. Wallqvist, S. Engström und B. Jönsson, *Mol. Phys.* **68** (1989), 563.
- [2] M. Alfridsson, B. Ninham und S. Wall, *Langmuir* **16** (2000), 10087.
- [3] M. Allen und D. Tildesley: *Computer Simulation of Liquids*. Clarendon Press, Oxford, 1993.
- [4] H. Andersen und D. Chandler, *J. Chem. Phys.* **57** (1972), 1918.
- [5] I. Bakó, G. Pálinkás, J. Dore und H. Fischer, *Mol. Phys.* **96** (1999), 743.
- [6] J. Barthel, H. Krienke und W. Kunz: *Physical Chemistry of Electrolyte Solutions, Modern Aspects*. Steinkopff Verlag, Darmstadt, 1998.
- [7] H. Berendsen, J. Grigera und R. Straatsma, *J. Chem. Phys.* **91** (1987), 6269.
- [8] H. Berendsen, J.P.M. Postma, W.F. van Gunsteren und J. Hermans: *In Intermolecular Forces*. B. Pullmann, Ed., Reidel: Dordrecht, 1981.
- [9] M. Bešter und M. Dolar, *Vestn. Sloiv. Kem. Drus.* **35** (1988), 141.
- [10] M. Bešter und M. Dolar, *J. Chem. Thermodynamics* **23** (1991), 809.
- [11] M. Bešter-Rogač, R. Neueder und J. Barthel, *J. Solution Chem.* **28** (1999), 1071.
- [12] M. Bešter-Rogač, R. Neueder und J. Barthel, *J. Solution Chem.* **29** (2000), 51.
- [13] H. Bianchi und M. Japas, *J. Chem. Phys.* **115** (2001), 10472.
- [14] J. Briggs, T. Matsui und W. Jorgensen, *J. Comp. Chem.* **11** (1990), 958.
- [15] I. Brovchenko und B. Guillot, *Fluid Phase Equilibria* **183-184** (2001), 311.
- [16] A. Campbell und S. Lam, *J. Chem. Phys.* **47** (1972), 650.
- [17] T.M. Chang und L.X. Dang, *J. Phys. Chem. B* **103** (1999), 4714.
- [18] D. Chapman und R. Hester, *J. Phys. Chem.* **101** (1997), 3382.

- [19] V.I. Chizhik, A.V. Egorov, A.V. Komolkin und A.A. Vorontsova, *Proceedings EENC 2000* (2000).
- [20] G. Choppin und M. Violante, *J. Chem. Phys.* **56** (1972), 5890.
- [21] Q. Cui und V.H. Smith, *J. Chem. Phys.* **115** (2001), 2228.
- [22] L. Dang, *J. Phys. Chem. B* **106** (2002), 10388.
- [23] N. Das und P. Das, *Electrochim. Acta* **25** (1977), 725.
- [24] J.R. Errington und A.Z. Panagiotopoulos, *J. Chem. Phys.* **111** (1999), 9731.
- [25] R. Fischer: *Beschreibung organischer Lösungsmittel und der Solvation von Ionen mit Hilfe der Monte-Carlo Simulation*. Dissertation, 1998.
- [26] R. Fischer, J. Richardi, P. Fries und H. Krienke, *J. Chem. Phys.* **117** (2002), 8465.
- [27] F.M. Floris, J.M. Martinez und J. Tomasi, *J. Chem. Phys.* **116** (2002), 5460.
- [28] T. Fonseca und B. Ladanyi, *J. Chem. Phys.* **93** (1990), 8148.
- [29] A. Fratiello und D. Douglas, *J. Mol. Spectrosc.* **11** (1963), 465.
- [30] M. Frisch, G. Trucks, H. Schlegel, G. Scuseria, M. Robb, J. Cheeseman, V. Zakrzewski, J. J.A. Montgomery, J.B. R.E. Stratmann, S. Dapprich, J. Millam, A. Daniels, K. Kudin, M. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. Petersson, P. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. Malick, A. Rabuck, K. Raghavachari, J. Foresman, J. Cioslowski, J. Ortiz, A. Baboul, B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E.S. Replogle und J.A. Pople, *Gaussian, Inc., Pittsburgh PA* (1998).
- [31] S. Garg und C. Smyth, *J. Chem. Phys.* **43** (1965), 2959.
- [32] J. Geerlings, C. Varma und M. van Hemert, *J. Phys. Chem. B* **104** (2000), 56.
- [33] J. Goates und R. Sullivan, *J. Phys. Chem.* **62** (1958), 188.
- [34] W. Göpel und H. Wiemhöfer: *Statistische Thermodynamik*. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, 2000.
- [35] B. Guillot, *J. Mol. Liq.* **101** (2002), 219.
- [36] R. Haberlandt, S. Fritzsche, G. Peinel und K. Heinzinger: *Molekulardynamik*. Vieweg Verlag, Braunschweig/Wiesbaden, 1995.

- [37] J. Hansen und I. McDonald: *Theory of Simple Liquids*. Academic Press, London, 1991.
- [38] G. Heftner, Y. Marcus und W.E. Waggoner, *Chem. Rev.* **102** (2002), 2773.
- [39] D. Heyes: *The Liquid State, Applications of Molecular Simulations*. John Wiley Sons, Chichester, 1998.
- [40] J. Hindman, A. Svirmickas und M. Wood, *J. Phys. Chem.* **72** (1968), 4188.
- [41] B. Hribar, N.T. Southall, V. Vlachy und K.A. Dill, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002), 12302.
- [42] <http://md.chem.rug.nl/~alex/tetrachloromethane/det.html>.
- [43] <http://solvdb.ncms.org>.
- [44] <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
- [45] <http://www.lsbu.ac.uk/water/data.html>.
- [46] W. Jorgensen und J. Madura, *Mol. Phys.* **56** (1985), 1381.
- [47] P. Jungwirth und D.J. Tobias, *J. Phys. Chem. B* **105** (2001), 10468.
- [48] P. Jungwirth und D.J. Tobias, *J. Phys. Chem. B* **106** (2002), 6361.
- [49] G. Karlström und D. Hagberg, *J. Phys. Chem. B* **106** (2002), 11585.
- [50] G. Kortüm und H. Lachmann: *Einführung in die chemische Thermodynamik*. Verlag Chemie, Weinheim, 1981.
- [51] H. Krienke und J. Barthel: *Equations of State for Fluids and Fluid Mixtures: Ionic Fluids*. Eds: J.V. Sengers et al., Elsevier, Amsterdam, 751, 2000.
- [52] H. Krienke, R. Fischer und J. Barthel, *J. Mol. Liq.* **98-99** (2002), 329.
- [53] W. Kunz, L. Belloni, O. Bernard und B. Ninham. *Osmotic Coefficients and Surface Tensions of Aqueous Electrolyte Solutions: Role of Dispersion Forces* (2004). *J. Phys. Chem. B*, in press.
- [54] P.G. Kusalik, A.P. Lyubartsev, D.L. Bergman und A. Laaksonen, *J. Phys. Chem. B* **104** (2000), 9526.
- [55] B. Kvamme, *Fluid Phase Equilibria* **131** (1997), 1.
- [56] B. Kvamme, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4** (2002), 942.
- [57] L.L. Lee: *Molecular Thermodynamics of Nonideal Liquids*. Butterworths, Boston, 1988.

- [58] R. Lynden-Bell, J. Rasaiah und J. Noworyta, *Pure Appl. Chem.* **73** (2001), 1.
- [59] A. Lyubartsev und A. Laaksonen, *J. Phys. Chem.* **100** (1996), 16410.
- [60] P. Madden und D. Kivelson: *Advances in Chemical Physics: A Consistent Molecular Treatment of Dielectric Phenomena*. John Wiley Sons, New York, 1984.
- [61] Y. Marcus: *Ion properties*. Marcel Dekker, Inc., New York, 1997.
- [62] A. Messiah: *Quantenmechanik 2*. de Gruyter Verlag, Berlin, New York, 1990.
- [63] W. Moore und D. Hummel: *Physikalische Chemie*. de Gruyter Verlag, Berlin, New York, 1976.
- [64] U. Muinasmaa, C. Ráfol, E. Bosch und M. Rosés, *Analytica Chimica Acta* **340** (1997), 133.
- [65] J. Murrell und A. Jenkins: *Properties of Liquids And Solutions*. John Wiley Sons, Chichester, 1994.
- [66] K. Nishiyama, F. Hirata und T. Okada, *J. Mol. Liq.* **90** (2001), 251.
- [67] G. Pálincás, W. Riede und K. Heinzinger, *Z. Naturforsch. A* **32** (1977), 1137.
- [68] T.H. Plumridge, G. Steele und R.D. Waigh, *Phys. Chem. Com.* **8** (2000).
- [69] M.M. Probst, T. Radnai und K. Heinzinger, *J. Phys. Chem.* **89** (1985), 753.
- [70] J.A.qvist, *J. Phys. Chem.* **94** (1990), 8021.
- [71] F.O. Raineri und G. Stell, *J. Phys. Chem. B* (2001).
- [72] S. Rast: *Integralgleichungstheorien für Flüssigkeiten unter Berücksichtigung von Brückengraphen*. Dissertation, 1998.
- [73] J. Richardi: *Beschreibung organischer Lösungsmittel und der Solvation von Ionen mit Hilfe der molekularen Ornstein-Zernike-Theorie*. Dissertation, 1996.
- [74] J. Richardi, P. Fries und H. Krienke, *J. Phys. Chem. B* **102** (1998), 5196.
- [75] R. Sadus: *Molecular Simulation of Fluids*. Elsevier, Amsterdam, 1999.
- [76] L. Saiz, E.G. ardiaundJ.A.P. o, *J. Chem. Phys.* **113** (2000), 2814.
- [77] M. Sakurai, *J. Chem. Eng. Data* **37** (1992), 492.
- [78] M. Skaf und B. Ladanyi, *J. Chem. Phys.* **102** (1995), 6542.
- [79] A.J. Stone: *The Theory of Intermolecular Forces*. Clarendon Press, Oxford, 1996.

-
- [80] A. Straßer: *Entwicklung von Potentialparametern der intermolekularen Wechselwirkung in Wasser zur Berechnung thermodynamischer und struktureller Eigenschaften reinen flüssigen Wassers und wässriger Lösungen, Integralgleichungsmethoden und deren Kopplung mit quantenchemischen Verfahren*. Dissertation, 2003.
- [81] S.J. Stuart und B.J. Berne, *J. Phys. Chem.* **100** (1996), 11934.
- [82] P.B. T. Li, *J. of the Electrochemical Society* **146** (1999), 3613.
- [83] T. Takamuku, A. Nakamizo, M. Tabata, K. Yoshida, T. Yamaguchi und T. Otomo, *J. Mol. Liq.* **103-104** (2003), 143.
- [84] T. Takamuku, A. Yamaguchi, D. Matsuo, T. Yamaguchi, T. Otomo und T. Adachi, *J. Phys. Chem. B* **105** (2001), 10101.
- [85] T. Takamuku, A. Yamaguchi, M. Tabata, N. Nishi, K. Yoshida, H. Wakita und T. Yamaguchi, *J. Mol. Liq.* **83** (1999), 163.
- [86] B.T. Thole, *Chem. Phys.* **59** (1981), 341.
- [87] D.J. Tobias, P. Jungwirth und M. Parrinello, *J. Chem. Phys.* **114** (2001), 7036.
- [88] J.M. W.R. Cannon, B.M. Pettitt, *J. Phys. Chem.* **98** (1994), 6225.
- [89] K. Yoshida, T. Yamaguchi, A. Kovalenko und F. Hirata, *J. Phys. Chem. B* **106** (2002), 5042.

Erklärung

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit selbst angefertigt und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt habe. Alle Stellen, die dem Wortlaut oder dem Sinn nach anderen Werken entnommen sind, habe ich unter genauer Angabe der Quelle als Entlehnung kenntlich gemacht.

Regensburg, den 04.03.04

Gudrun Ahn-Ercan

